КАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXIII

ВЫПУСК 10 ОКТЯБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1959

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 10

РЕАКЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ПРОПАНА С КИСЛОРОДОМ ПРИ ПОСТОЯННЫХ ТЕМПЕРАТУРЕ И ДАВЛЕНИИ С ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЗРЕНИЯ

Кирилл Попов

В своей книге [1] акад. Н. Н. Семенов приводит результаты экспериментальных исследований Н. Я. Черняк и В. Н. Штерн [2] о протекании реакций в смеси $C_3H_8+O_2$ при 350° С и давлении около 282 *мм* рт. ст. В табл. 22 книги [1] дан состав реакционной смеси по концентрации компонентов для различных моментов времени от 57 до 150 сек. после выпуска смеси в сосуд. В продуктах реакции найдены C_3H_8, O_2, H_2O, HCHO, CH_3CHO, CH_3OH, C_3H_6, C_2H_4, CH_4, H_2, CO, CO_2 и в незначительной концентрации перекиси и кислоты.

Анализируя результаты экспериментальных исследований конечных и промежуточных веществ, образующихся в результате конкурирующих цепных реакций, наличие которых делает вскрытие механизма реакций нелегкой задачей, Н. Н. Семенов указывает, что при анализе энергетическая сторона вопроса обыкновенно совершенно игнорируется. Однако именно величина теплового эффекта является, по-видимому, наиболее мощным фактором, определяющим направление и скорость реакции, и игнорировать это нельзя.

В настоящей работе мы ставим себе задачу осветить динамику процесса окисления пропана кислородом, исходя из теории термодинамики необратимых процессов, которую мы развили в различных наших трудах [3, 4].

Прежде всего дадим некоторые общие указания о применяемом методе. Состояние термодинамического равновесия в замкнутой изотермически-изобарной системе определяется, как известно, максимумом функции

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{T},$$

где S — энтропия, U — внутренняя энергия, V — объем, p — давление и T — абсолютная температура системы.

Обозначим через $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_n$ независимые переменные, определяющие вместе с заданными p и T термодинамическое состояние системы, а через $\xi_1^0, \xi_2^0, \ldots, \xi_n^0$ — их равновесные значения.

Мерой отклонения системы от состояния равновесия является

$$\Delta\Phi = \Phi(\xi) - \Phi(\xi^0) = -\frac{1}{2}\sum_{i,k} g_{ik}x_i x_k, \quad g_{ik} = g_{ki}, \; i, k = 1, 2, \ldots, n,$$

где g_{ik} — функции $\xi_1^0, \xi_2^0, \ldots \xi_n^0$, $x_i = \xi_i - \xi_i^0$ и $\Sigma g_{ik}x_i x_k$ является положительно определенной квадратичной формой. При $x_i = 0$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$, система будет находиться в термодинамическом равновесии.

Мы показали [4], что в этом случае $(-\Delta\Phi)$ выполняет роль потенциальной функции, которой соответствуют силы

$$X_i = \frac{\partial(-\Delta\Phi)}{\partial x_i} = g_{i1}x_1 + g_{i2}x_2 + \ldots + g_{in}x_n, \quad i = 1, 2, \ldots, n.$$

Решения $x_i(t)$ системы дифференциальных уравнений:

$$\frac{d^2x_i}{dt^2} = X_i = g_{i1}x_1 + g_{i2}x_2 + \ldots + g_{in}x_n, \ i = 1, 2, 3, \ldots, n,$$

интегрированной при граничных условиях:

$$x_i(0) = x_i^0, \ x_i(+\infty) = 0,$$

удовлетворяют физическим требованиям и допускают феноменологические соотношения Онзагера [5] в качестве первых интегралов.

Рассмотрим состав реакционной смеси при окислении пропана C_3H_8 кислородом O_2 при 350°C и давлении 282 *мм* рт. ст. Как видно из табл. 22 в книге [1], концентрация перекиси и кислоты в смеси продуктов реакции незначительна. Для простоты положим, что она равна нулю и что через t сек. после впуска смеси в сосуд мы имеем замкнутую систему, состоящую из n_0 молей C_3H_8, n_1 молей O_2, n_2 молей H_2O, n_3 молей HCHO, n_4 молей CH_3CHO, n_5 молей CH_3OH, n_6 молей C_3H_6, n_7 молей C_2H_4, n_8 молей CH_4, n_9 молей H_2, n_{10} молей CO, n_{11} молей CO_2, где n_0, $n_1, \ldots$ — число молей соответствующих компонентов в газообразной смеси.

Так как система замкнутая, то в каждый момент времени t числа *г*-атомов C, O, H в системе остаются постоянными и равными

г-атомов углерода:

$$3n_0 + n_3 + 2n_4 + n_5 + 3n_6 + 2n_7 + n_8 + n_{10} + n_{11} = a,$$

г-атомов водорода:

$$8n_0 + 2n_2 + 2n_3 + 4n_4 + 4n_5 + 6n_6 + 4n_7 + 4n_8 + 2n_9 = b, \quad (1)$$

г-атомов кислорода:

$$2n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_{10} + 2n_{11} = c,$$

где a, b, c — постоянные. Здесь для простоты мы писали n_i вместо $n_i(t)$. Система уравнений (1) определяет три из 12 переменных как функции остальных.

Так как числа *г*-атомов C и H в смеси остаются постоянными, то они равны исходным числам *г*-атомов C и H, т. е., когда в смеси мы имели только C_3H_8 и O_2, и, следовательно, $3n_0(0) = a$ *г*-атомов C, $8n_0(0) = b$ *г*-атомов H и $a:b = 3:8$. Соответственное уравнение между числом *г*-атомов C и числом *г*-молей H не дает ничего нового.

Из табл. 22 книги [1] видно, что концентрации H_2 и CO_2 в смеси очень малы, так что относительная ошибка их опытного определения значительна. То же самое можно сказать и о концентрации CO. Поэтому мы выбрали $n_0, n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6, n_7, n_8$ независимыми переменными, определяющими вместе с постоянными T и p состояние системы. Таким образом мы имеем в каждый момент времени t:

$$\left.\begin{aligned} n_9 &= \frac{b}{2} - 4n_0 - n_2 - n_3 - 2n_4 - 2n_5 - 3n_6 - 2n_7 - 2n_8, \\ n_{10} &= 2a - c - 6n_0 + 2n_1 + n_2 - n_3 - 3n_4 - n_5 - 6n_6 - 4n_7 - 2n_8, \\ n_{11} &= c - a + 3n_0 - 2n_1 - n_2 + n_4 + 3n_6 + 2n_7 + n_8, \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

или

$$\left.\begin{aligned} \delta n_9 &= -4\delta n_0 - \delta n_2 - \delta n_3 - 2\delta n_4 - 2\delta n_5 - 3\delta n_6 - 2\delta n_7 - 2\delta n_8, \\ \delta n_{10} &= -6\delta n_0 + 2\delta n_1 + \delta n_2 - \delta n_3 - 3\delta n_4 - \delta n_5 - 6\delta n_6 - 4\delta n_7 - 2\delta n_8, \\ \delta n_{11} &= +3\delta n_0 - 2\delta n_1 - \delta n_2 + \delta n_4 + 3\delta n_6 + 2\delta n_7 + \delta n_8. \end{aligned}\right\} \quad (2')$$

Устойчивое термодинамическое равновесие системы при данных усло-ях определяется максимумом функции Φ (т. е. $\delta\Phi = 0$, $\delta^2\Phi < 0$), торую в данном случае можно написать в виде [6]

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{T} = \sum_{i=0}^{11} n_i (\varphi_i - R \lg c_i), \tag{3}$$

е

$$= \frac{n_0}{n}, \quad c_1 = \frac{n_1}{n}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n}, \ldots, \quad c_{11} = \frac{n_{11}}{n}, \quad n = n_0 + n_1 + \ldots + n_{11} \tag{4}$$

начают концентрации отдельных компонентов смеси,

$$\varphi_i = C_{p_i} \lg T - \frac{b_i}{T} - \lg p + a_i, \tag{5}$$

$$a_i = k_i - C_{v_i} - R = k_i - C_{p_i}. \tag{6}$$

уравнениях (5) и (6) k_i и b_i означают характерные константы компонентов i, p_i — парциальное давление, а C_{p_i} и C_{v_i} — молярная теплоемкость при постоянном давлении и постоянном объеме.

Так как в данном случае $\delta T = \delta p = 0$, то мы имеем

$$\delta\Phi = \sum_{i=0}^{11} (\varphi_i - R \lg c_i)\, \delta n_i + \sum_{i=0}^{11} n_i \delta (\varphi_i - R \lg c_i). \tag{7}$$

φ_i зависит только от постоянных T и p, поэтому

$$\delta\Phi = \sum_{i=0}^{11} (\varphi_i - R \lg c_i)\, \delta n_i - R \sum_{i=0}^{11} n_i \frac{\delta c_i}{c_i}, \tag{8}$$

е

$$c_i = \frac{n_i}{n}, \quad \frac{n_i}{c_i} = \frac{n_i}{n_i} n = n \tag{9}$$

$$\sum n_i \frac{\delta c_i}{c_i} = n \sum \delta c_i = n \delta \sum c_i = 0, \tag{10}$$

как $\Sigma c_i = 1$.

Следовательно,

$$\delta\Phi = \sum_{i=0}^{11} (\varphi_i - R \lg c_i)\, \delta n_i. \tag{11}$$

итывая связь между числами n_i и вариациями δn_i, мы получим

$$\begin{aligned}\delta\Phi = {} & (A_0 - 4A_9 - 6A_{10} + 3A_{11})\, \delta n_0 + (A_1 + 2A_{10} - 2A_{11})\, \delta n_1 + \\ & + (A_2 - A_9 + A_{10} - A_{11})\, \delta n_2 + (A_3 - A_9 - A_{10})\, \delta n_3 + \\ & + (A_4 - 2A_9 - 3A_{10} + A_{11})\, \delta n_4 + (A_5 + 2A_9 - A_{10})\, \delta n_5 + \\ & + (A_6 - 3A_9 - 6A_{10} + 3A_{11})\, \delta n_6 + (A_7 - 2A_9 - 4A_{10} + 2A_{11})\, \delta n_7 + \\ & + (A_8 - 2A_9 - 2A_{10} + A_{11})\, \delta n_8,\end{aligned} \tag{12}$$

$A_i = \varphi_i - R \lg c_i$.

Но так как $n_0, n_1, n_2, n_3, \ldots, n_8$ являются независимыми переменными, еделяющими состояние замкнутой системы, то стабильное термодина-

мическое равновесие системы выразится уравнениями:

$$\left.\begin{aligned}
&A_0 - 4A_9 - 6A_{10} + 3A_{11} = 0,\\
&A_1 + 2A_{10} - 2A_{11} = 0,\\
&A_2 - A_9 + A_{10} - A_{11} = 0,\\
&A_3 - A_9 - A_{10} = 0,\\
&A_4 - 2A_9 - 3A_{10} + A_{11} = 0,\\
&A_5 - 2A_9 - A_{10} = 0,\\
&A_6 - 3A_9 - 6A_{10} + 3A_{11} = 0,\\
&A_7 - 2A_9 - 4A_{10} + 2A_{11} = 0,\\
&A_8 - 2A_9 - 2A_{10} + A_{11} = 0,
\end{aligned}\right\} \qquad (13$$

которые вместе с уравнениями:

$$\left.\begin{aligned}
&3n_0 + n_3 + 2n_4 + n_5 + 3n_6 + 2n_7 + n_8 + n_{10} + n_{11} = a,\\
&8n_0 + 2n_2 + 2n_3 + 4n_4 + 4n_5 + 6n_6 + 4n_7 + 4n_8 + 2n_9 = b,\\
&2n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_{10} + 2n_{11} = 0,
\end{aligned}\right\} \qquad (1'$$

позволяют определить $n_0, n_1, \ldots, n_8, n_9, n_{10}, n_{11}$, если корни этой системы положительны или некоторые из них нули.

Легко показать, что найденные таким образом величины $n_0^0, n_1^0, \ldots$ характеризуют абсолютный максимум функции Φ, т. е. определяют стабильное термодинамическое равновесие системы. И действительно, учитывая, что для независимых переменных $n_0, n_1, \ldots, n_8$, а также и для n_9, n_{10}, n_{11}, как линейных функций первых $\delta^2 n_i = 0$ и что $\delta T = \delta\varphi_i = 0$ получаем из (11)

$$\delta^2\Phi = -R\sum_{i=0}^{11}\frac{\delta n_i \delta c_i}{c_i}. \qquad (14$$

Так как δc_i и δn_i имеют одинаковые знаки, то $\delta^2\Phi < 0$, что и надо было доказать.

С учетом (2) выразим Φ как функцию независимых переменных n_0, $n_1, \ldots, n_8$, зависящую как непосредственно от этих переменных, так и посредством n_9, n_{10}, n_{11},

$$\Phi(n_0, n_1, n_2, \ldots, n_8).$$

Полагая, что

$$\delta n_i = n_i - n_i^0 = \nu_i \qquad (15$$

и сохраняя в разложении Φ по степеням ν_i только члены второй степени, получаем:

$$\Delta\Phi = \Phi(n_0, n_1, \ldots, n_8) - \Phi(n_0^0, n_1^0, \ldots, n_8^0) = \frac{1}{2}\sum_{i=0}^{8} g_{ik}\nu_i\nu_k, \quad g_{ik} = g_{ki}, \qquad (16$$

где

$$\frac{1}{2}\sum_{ik}^{8} g_{ik}\nu_i\nu_k, \quad i, k = 0, 1, \ldots, 8,$$

является положительной квадратичной формой ν_i. При $\nu_i = \nu_k =$ система будет находиться в стабильном термодинамическом равновеси

Мы показали [3], что в этом случае $(-\Delta\Phi)$ выполняет роль потен-
альной функции, которой соответствуют силы

$$N_i = \frac{\partial(-\Delta\Phi)}{\partial\nu_i}.$$

Решение $\nu_i(t)$ системы дифференциальных уравнений

$$\frac{d^2\nu_i}{dt^2} = N_i, \tag{17}$$

тегрированной при граничных условиях

$$\nu_i(0) = \nu_i^0, \ \nu_i(+\infty) = 0,$$

овлетворяет физическим требованиям и допускает феноменологические
отношения Онзагера [5] в качестве первых интегралов.

Обратимся теперь к установлению $(-\Delta\Phi)$ как функции независимых
ременных $\nu_0, \nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_8$, где $\nu_i = \delta n_i = n_i - n_i^0$.

Из уравнения (14) мы получаем

$$\delta^2\Phi = -R\sum_{i=0}\frac{\delta n_i \delta c_i}{c_i} = -R\sum_{i=0}^{11}\frac{\delta n_i}{c_i}\,\frac{n\delta n_i - n_i\delta n}{n^2} =$$

$$= -R\sum_{i=0}^{11}\frac{(\delta n_i)^2}{n_i} + R\sum_{i=0}^{11}\frac{\delta n_i\delta n}{n}, \tag{18}$$

е $\delta n = \delta n_0 + \delta n_1 + \ldots + \delta n_{11}$ и δn_9, δn_{10}, δn_{11} надо рассматривать как
нкции $\delta n_0, \delta n_1, \ldots, \delta n_8$, заданные уравнениями (2′).

Вблизи стабильного термодинамического равновесия $(n_0^0, n_1^0, \ldots, n_{11}^0)$,
меняя $\delta n_i = \nu_i$, находим

$$-\Delta\Phi = \frac{\delta^2\Phi}{2} = \frac{R}{2}\sum_{i=0}^{11}\frac{(\nu_i)^2}{n_i^0} - \frac{R}{2}\sum_{i=0}^{11}\frac{\nu_i\nu}{n^0}, \tag{19}$$

е $n^0 = n_0^0 + n_1^0 + \ldots + n_{11}^0$, $\nu = \nu_0 + \nu_1 + \ldots + \nu_{11}$.

Выражая ν_9, ν_{10}, ν_{11} через их значения:

$$\nu_9 = -4\nu_0 - \nu_2 - \nu_3 - 2\nu_4 - 2\nu_5 - 3\nu_6 - 2\nu_7 - 2\nu_8,$$

$$\nu_{10} = -6\nu_0 + 2\nu_1 + \nu_2 - \nu_3 - 3\nu_4 - \nu_5 - 6\nu_6 - 4\nu_7 - 2\nu_8,$$

$$\nu_{11} = +3\nu_0 - 2\nu_1 - \nu_2 + \nu_4 + 3\nu_6 + 2\nu_7 + \nu_8,$$

лучаем

$$(-\Delta\Phi) = \frac{\delta^2\Phi}{2} = \frac{1}{2}\sum_{i,k} g_{ik}\nu_i\nu_k, \ g_{ik} = g_{ki}, \quad (i, k = 0, 1, \ldots, 8), \tag{20}$$

е $\Sigma g_{ik}\nu_i\nu_k$ является положительной квадратичной формой.

Рассмотрим теперь решение системы дифференциальных уравнений

$$\frac{d^2\nu_i}{dt^2} = N_i = g_{i0}\nu_0 + g_{i1}\nu_1 + g_{i2}\nu_2 + \ldots + g_{i8}\nu_8, \ i = 0, 1, 2, \ldots, 8 \tag{21}$$

тегрированной при граничных условиях:

$$\nu_i(0) = \nu_i^0, \ \nu_i(+\infty) = 0.$$

Эта система линейных дифференциальных уравнений с постоянными
эффициентами удовлетворяется интегралами вида:

$$\nu_0 = \alpha e^{rt}, \ \nu_1 = \beta e^{rt}, \ \nu_2 = \gamma e^{rt}, \ \nu_3 = \delta e^{rt}, \ \nu_4 = \varepsilon e^{rt}, \ \nu_5 = \zeta e^{rt}, \tag{22}$$

$$\nu_6 = \varkappa e^{rt}, \ \nu_7 = \lambda e^{rt}, \ \nu_8 = \mu e^{rt},$$

где $\alpha, \beta, \ldots, \varkappa, \lambda, \mu$ определены системой однородных алгебраических уравнений относительно $\alpha, \beta, \gamma, \ldots, \varkappa, \lambda, \mu$:

$$\left.\begin{aligned} &(g_{00}-r^2)\alpha + g_{01}\beta + g_{02}\gamma + \ldots + g_{07}\lambda + g_{08}\mu = 0, \\ &g_{10}\alpha + (g_{11}-r^2)\beta + g_{12}\gamma + \ldots + g_{17}\lambda + g_{18}\mu = 0, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &g_{70}\alpha + g_{71}\beta + g_{72}\gamma + \ldots + (g_{77}-r^2)\lambda + g_{78}\mu = 0, \\ &g_{80}\alpha + g_{81}\beta + g_{82}\gamma + \ldots + g_{87}\lambda + (g_{88}-r^2)\mu = 0. \end{aligned}\right\} \quad (23)$$

Условие совместности этих уравнений определяется уравнением

$$\Delta(r^2) = \begin{vmatrix} g_{00}-r^2 & g_{01} & g_{02} & g_{03} & g_{04} & g_{05} & g_{06} & g_{07} & g_{08} \\ g_{10} & g_{11}-r^2 & g_{12} & g_{13} & g_{14} & g_{15} & g_{16} & g_{17} & g_{18} \\ g_{20} & g_{21} & g_{22}-r^2 & g_{23} & g_{24} & g_{25} & g_{26} & g_{27} & g_{28} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ g_{70} & g_{71} & g_{72} & g_{73} & g_{74} & g_{75} & g_{76} & g_{77}-r^2 & g_{78} \\ g_{80} & g_{81} & g_{82} & g_{83} & g_{84} & g_{85} & g_{86} & g_{87} & g_{88}-r^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (24)$$

Но так как $g_{ik} = g_{ki}$ и $\Sigma g_{ik}\nu_i\nu_k$ является положительной квадратичной формой, то все корни уравнения (24) являются вещественными, так что 9 корней r, r_0, r_1, r_2, $r_3, \ldots$, r_8 отрицательны, а остальные $r_9 = -r_0$, $r_{10} = -r_1$, $r_{11} = -r_2, \ldots$, $r_{17} = -r_8$ положительны.

В общем случае, когда T и p выбраны произвольно, эти корни простые.

Общим решением системы дифференциальных уравнений, следовательно, будет

$$\nu_0(t) = C_0\alpha_0 e^{r_0 t} + C_1\alpha_1 e^{r_1 t} + C_2\alpha_2 e^{r_2 t} + \ldots + C_8\alpha_8 r^{r_8 t} +$$
$$+ C_9\alpha_9 e^{r_9 t} + C_{10}\alpha_{10} e^{r_{10} t} + C_{11}\alpha_{11} e^{r_{11} t} + \ldots + C_1\alpha_{17} e^{r_{17} t}$$

и аналогично для $\nu_1(t)$, $\nu_2(t), \ldots$, $\nu_9(t)$. Но так как при равновесии системы имеем $\nu_i(+\infty) = 0$, то надо положить $C_9 = C_{10} = \ldots = C_{17} = 0$.

Таким образом имеем

$$\begin{aligned} &\nu_0(t) = C_0\alpha_0 e^{r_0 t} + C_1\alpha_1 e^{r_1 t} + C_2\alpha_2 e^{r_2 t} + \ldots + C_8\alpha_8 e^{r_8 t}, \\ &\nu_1(t) = C_0\beta_0 e^{r_0 t} + C_1\beta_1 e^{r_1 t} + C_2\beta_2 e^{r_2 t} + \ldots + C_8\beta_8 e^{r_8 t}, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &\nu_8(t) = C_0\mu_0 e^{r_0 t} + C_1\mu_1 e^{r_1 t} + C_2\mu_2 e^{r_2 t} + \ldots + C_8\mu_8 e^{r_8 t}. \end{aligned} \quad (25)$$

Константы интегрирования C_0, C_1, $C_2, \ldots$, C_8 определяются начальными значеннями $\nu_i(t)$ для $t = 0$.

Следовательно, получим

$$\begin{aligned} &\nu(0) = C_0\alpha_0 + C_1\alpha_1 + C_2\alpha_2 + \ldots + C_8\alpha_8, \\ &\nu_1(0) = C_0\beta_0 + C_1\beta_1 + C_2\beta_2 + \ldots + C_8\beta_8, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &\nu_9(0) = C_0\mu_0 + C_1\mu_1 + C_2\mu_2 + \ldots + C_8\mu_8. \end{aligned} \quad (26)$$

Как уже было сказано [3], полученные таким образом интегралы необратимых процессов ведут к феноменологическим соотношениям Онзагера, которые являются первыми интегралами наших дифференциальных уравнений.

Выводы

Рассмотрено во времени развитие реакции в системе $mC_3H_8 + nO_2$ около состояния термодинамического равновесия при постоянных температуре и давлении.

Болгария
София

Поступила
3.II.1959

ЛИТЕРАТУРА

Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, Москва, 1954.
Н. Я. Черняк, В. Н. Штерн, Докл. АН СССР, 78, 91, 1951.
Kyrille Popoff, Les bases mathématiques de la théorie des processus thermodynamiques irréversibles, Mem. Sc. phys., fasc 63, 1956, Prix Henri de Parville de l'Académie des Sciences de Paris.
Kyrille Popoff, J. Math. et Phys. appl. (ZAMP), 3, 42, 3, 440, 1952; 5, 67, 1954; 6, 378, 1958; C. R., **235**, 648, 1952; **236**, 785, 1640, 1953; **237**, 698, 1953; **238**, 331, 1954; **239**, 1192, 1361, 1954; Ann. phys., 9, 261, 1954, C. R., **240**, 735, 1955. Кирилл Попов, Ж. эксперим. и теор. физ., **28**, № 3, 1955; Ж. физ. химии, 32, 1638, 1958 и др.
L. Onsager, Phys. Rev., **37**, 405, **38**, 2265, 1931.
Max Plank, Vorlesungen über Thermodynamik, Berlin, Leipzig, 1930.

THERMODYNAMICAL APPROACH TO THE OXIDATION OF PROPANE-OXYGEN MIXTURES AT CONSTANT TEMPERATURE AND PRESSURE

Kyrille Popoff *(Sofia)*

Summary

The development with time of the reaction $mC_3H_8 + nO_2$ in the vicinity of the thermodynamic equilibrium at constant temperature and pressure has been examined.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 10

ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НИКЕЛЯ В УСЛОВИЯХ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

II. ЭЛЕКТРОЛИТЫ С ДОБАВКАМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

А. А. Сутягина и К. М. Горбунова

В предыдущей статье [1] были изложены результаты исследований, в которых установлено резкое влияние переменного тока на процессы электрокристаллизации никеля. Казалось возможным предполагать, что основная причина наблюдаемых эффектов связана с изменением под влиянием сдвига потенциала в адсорбируемости гидроокиси никеля, образуемой в приэлектродном слое.

С целью уточнения этой точки зрения нами было поставлено настоящее исследование, в котором использовались растворы со специально введенными поверхностно-активными веществами известной природы. Постановка этих исследований представляла интерес и потому, что роль поверхностно-активных веществ при различных электрических режимах на электроде изучена совершенно недостаточно.

При подборе поверхностно-активных веществ мы исходили из целесообразности изучения действия добавок, широко применяемых в промышленности. Кроме того, представляло интерес изучить действие добавок, различных по своему строению.

Экспериментальная часть

Нами использовалась методика, подробно описанная в предыдущих работах [1—4].

Электроосаждение никеля в условиях наложения переменного тока исследовано в присутствии одной из следующих добавок: блескобразующей добавки анионного типа 2,6—2,7 дисульфонафталиновой кислоты, блескобразующих добавок, действие которых связывают с отщеплением в растворе ионов серы (тиомочевина, аллилтиомочевина), добавки молекулярного типа (формальдегид), добавки катионного типа (анилин). Основной электролит, в который вводилось одно из перечисленных веществ, содержал 160 *гл* $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, 30 *г/л* H_3BO_3, 10 *г/л* NaCl. Кислотность раствора поддерживалась в пределах pH = 5,9. Поверхностно-активные вещества вводились в раствор в количествах, рекомендуемых в литературе, а именно: 3 *г/л* 2,6—2,7 дисульфонафталиновой кислоты, 0,1 *г/л* тиомочевины, 0,1 *г/л* аллилтиомочевины, 0,13 *г/л* анилина, 8 *см*^{3}/*л* формальдегида.

Осадки никеля, возникающие на катоде при использовании только постоянного тока при $D_п = 2А/дм^2$ из электролитов, содержащих одну из перечисленных выше блескобразующих добавок, имеют совершенно гладкую блестящую поверхность, на которой не обнаруживается элементов кристаллического огранения или границ между кристаллитами, составляющими осадок, даже при увеличениях, допускаемых электронным микроскопом ЭМ-3.

В качестве примера такого рода осадка на рис. 1 представлен электронномикроскопический снимок поверхности блестящего осадка никеля, полученного из раствора, содержащего 2,6—2,7 дисульфонафталиновую кислоту.

На рентгенограммах, полученных от таких осадков, линии оказываются размытыми, нерезкими (рис. 2); линия, отвечающая плоскости (200), имеет четко выраженный максимум. Подобная размытость дифракционной картины, нечеткость линий, характерна вообще для всех напряженных и блестящих осадков никеля.



Рис. 1

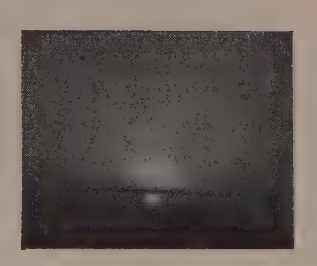


Рис. 3

Рис. 1. Фотография поверхности блестящего осадка никеля из раствора II ($D_п = 2 A/дм^2$) × 16 000

Рис. 3. Электронограмма от осадка никеля из раствора состава II ($D_п = 2 A/дм^2$)



Рис. 2



Рис. 5

Рис. 2. Рентгенограмма от осадка никеля из раствора состава II ($D_п = 2 A/дм^2$) Fe-излучение

Рис. 5. Рентгенограмма осадка никеля из раствора состава II ($D_п = 2 A/дм^2$, $D_{пер} = 7{,}5\ A/дм^2$; 50 *гц*). Fe-излучение

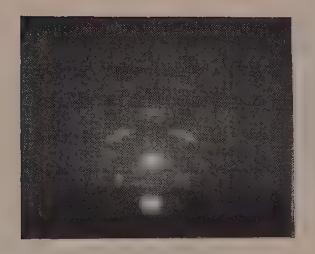


Рис. 6



Рис. 9

Рис. 6. Электронограмма от осадка никеля из раствора состава II ($D_{п} = 2А/дм^2$, $D_{пер} = 7{,}5$ $А/дм^2$, 50 *гц*)

Рис. 9. Электронограмма от осадка никеля из раствора состава VI ($D_{п} = 2А/дм^2$)

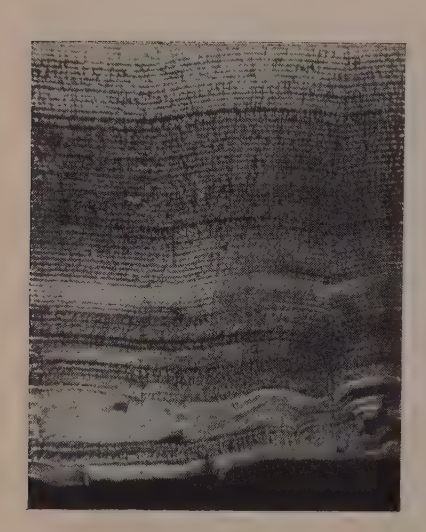


Рис. 7

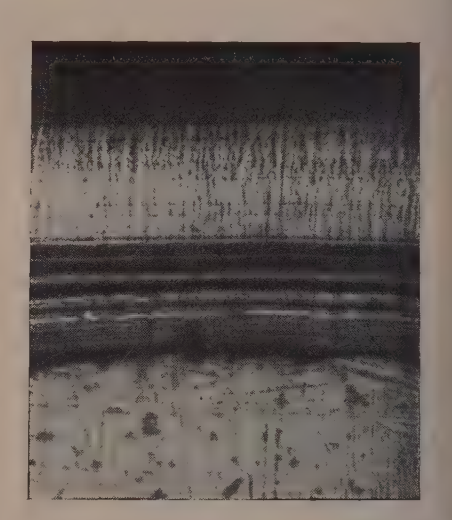


Рис. 8

Рис. 7. Фотография поперечного среза блестящего никеля из раствора состава II ($D_{п} = 2А/дм^2$) $\times$ 420

Рис. 8. Фотография поперечного среза осадка никеля из раствора состава II ($D_{п} = 2А/дм^2$, $D_{пер} = 7{,}5$ $А/дм^2$, 50 *гц*) $\times$ 420

Расчет * рентгенограммы (рис. 2) показал наличие в блестящем осад- никеля текстуры по оси [001]. На электронограмме (рис. 3), соответ- зующей поверхности блестящего никеля, полученного из раствора с бавкой 2,6—2,7 дисульфонафталиновой кислоты, в согласии с более ран- ми исследованиями К. М. Горбуновой, Т. В. Ивановской и Н. А. Шиша- ва, обнаруживается нечеткая картина с диффузными кольцами. Эти торы отнесли появление такой картины за счет присутствия на поверх- сти никеля слоя гидроокиси [5].

Наложение на постоянный ток $D_п = 2$ А/*дм*² переменного тока с частотой *гц* той же плотности** (суммарный ток характеризуется нами как льсирующий) не вызывает резкого изменения кристаллической поверх- сти.

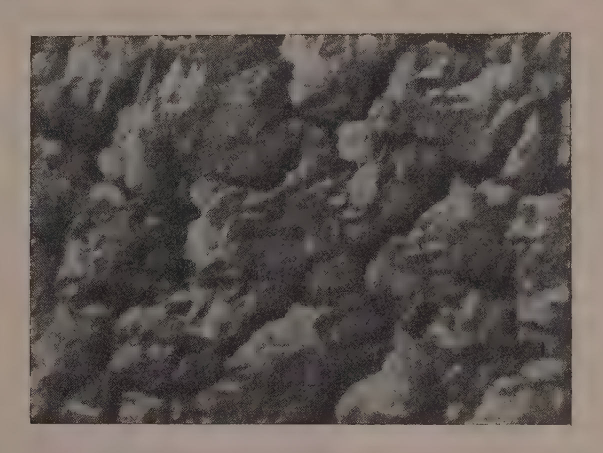


Рис. 4. Фотография поверхности осадка никеля из раствора состава II ($D_п = 2$А/*дм*², $D_{пер} = 7,5$ А/*дм*², 50 *гц*)×16 000

При $D_п = 2$ А/*дм*² и $D_{пер} = 7,5$ А/*дм*² (т. е. в случае, когда результи- ющий ток часть периода течет в обратном направлении) в растворе добавкой дисульфонафталиновой кислоты, как и в ранее описанных ис- едованиях по электрокристаллизации никеля из растворов без добавок, блюдается укрупнение и более четкое огранение кристаллитов (рис. 4). адки при этом оказываются совершенно матовыми, серого цвета, коэф- фициент отражения снижается с 88 до 25.

Рентгено- и электронографическая картины от этих осадков пред- авлены соответственно на рис. 5 и 6. На последних, в отличие от картин ис. 2 и 3, видны четкие линии, соответствующие металлическому никелю текстурой по оси [001].

Интересно отметить, что наложение переменного тока в этом случае иводит к появлению осадков со строением, характерным для осадков из келевых электролитов той же кислотности, но не содержащих специаль- ых добавок поверхностно-активных веществ. Как будет видно из даль- йшего изложения, эта закономерность, за редкими исключениями, вляется общей для исследуемого основного электролита, независимо от ироды вводимых в него поверхностно-активных веществ.

При исследовании зависимости наблюденного эффекта от частоты коле- ний переменного тока установлено, что с увеличением числа перемен-

* Метод, использованный для расчета текстуры в осадках, подробно описан в дис- ртации А. А. Сутягиной [4].

** Расчет плотности переменного тока во всех случаях производился по макси- льной амплитуде.

направления тока в секунду его влияние на процесс снижается и в растворах, содержащих дисульфонафталиновую кислоту. Однако, в отличие от растворов без добавок, влияние переменного тока сказывается до значительно больших частот. Лишь при частотах тока порядка 5000 *гц* осадки, полученные в $D_п = 2$ А/*дм*² и $D_{пер} = 7{,}5$ А/*дм*², становятся, как по внешнему виду, так и по внутреннему строению, одинаковыми с осадками, полученными при постоянном токе. В этом случае на электронограммах обнаруживается опять нечеткая картина с диффузными кольцами, характерная для блестящих осадков никеля, возникающих при $D_п = 2$ А/*дм*² из растворов, содержащих данную добавку.

Металломикроскопическими исследованиями шлифов поперечных срезов было установлено, что осадки, получаемые в условиях постоянного тока из растворов с добавками, имеют по всей толщине четко выраженную слоистость* (рис. 7).

Для выяснения вопроса о том, сохраняется ли слоистость у осадков, полученных в условиях электролиза с наложением переменного тока (внешний вид и строение которых оказываются сильно измененными), изготовлялся шлиф среза осадка в направлении, перпендикулярном поверхности. На микрофотографии этого шлифа, представленной на рис. 8, видно, что слоистость сохраняется в слоях, примыкающих к поверхности, по мере же удаления от нее она постепенно исчезает. Вид линий, характеризующих расположение сечения слоя, указывает на наличие в осадках отдельно развивающихся сфероидов, которые, по-видимому, и являются причиной шероховатости поверхности и отсутствия блеска.

Данные исследования по влиянию переменного тока на кристаллизацию никеля из растворов, содержащих тиомочевину (0,1 *г/л*), оказались совершенно аналогичными полученным с добавкой дисульфонафталиновой кислоты и поэтому нами здесь не приводятся.

Осадки никеля, полученные при постоянном токе ($D_п = 2$ А/*дм*²) из растворов с добавкой формальдегида или анилина, не имели зеркального блеска; коэффициент отражения их лишь немного превышал таковой для осадков никеля, полученных из растворов того же состава, но без добавок поверхностно-активных веществ (таблица). И в этих случаях использование переменного тока с амплитудой, большей чем величина применяемого постоянного тока, ведет к увеличению размеров кристаллитов и резкому снижению коэффициента отражения (таблица).

Состав электролита	Характеристики осадка ($D_п = 2$А/*дм*²)		Характеристики осадка $D_п = 2$А/*дм*², $D_{пер} = 7{,}5$ А/*дм*²	
	текстура	коэффициент отражения	текстура	коэффициент отражения
I. 160 *г/л* $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, 30 *г/л* H_3BO_3, 10 *г/л* NaCl, pH = 5,9	[110]	63	[001]	19
II. Электролит I + 2,6—2,7 дисульфонафталиновая кислота (3 *г/л*)	[001] слабая	88	[001]	25
III. Электролит I + тиомочевина (0,1 *г/л*)	[001] слабая	89	[001]	20
IV. Электролит I + анилин (0,13 *г/л*)	Отсутствует	78	[001]	20
V. Электролит I + формальдегид (8 *см*³)	[110]	72	[001]	21
VI. Электролит I + аллилтиомочевина (0,1 *г/л*)	[001]	95	Отсутствует	30

Рентгенографическими исследованиями осадков, полученных из растворов, содержащих добавки формальдегида или анилина, показано, что

* Травление шлифов проводилось электрохимически в растворе, содержащем 10 *г* CrO_3; 1,7 *см*³ H_2SO_4 ($d = 1{,}84$); 87 *г* H_2O.

аложение переменного тока с большими амплитудами при частоте 50 *гц* казывает влияние и на характер текстуры в осадке. Так, в осадках, полуенных без переменного тока в электролите с добавкой формальдегида, бнаруживается текстура в направлении оси [110], т. е. текстура, совпаающая с обнаруженной в осадках никеля, полученных при том же iектрическом режиме из раствора без добавок [1, 4], однако с меньей степенью совершенства. Осадки, полученные при $D_{\text{п}} = 2$ А/$дм^2$ и $_{\text{пер}} = 7{,}5$ А/$дм^2$, имеют текстуру по оси [001], как и во всех описанных ыше случаях электроосаждения никеля с переменным током той же ампитуды и частоты.

Исключение из этой общей закономерности обнаруживают осадки, олучаемые из растворов с добавкой 0,1 *г/л* аллилтиомочевины. Аллилтиоочевина, как показано нами, также является блескобразующей добавэй. Осадки, полученные при $D_{\text{п}} = 1$—2 А/$дм^2$, имеют очень гладкую поерхность. Коэффициент отражения света этих осадков выше, чем у всех писанных ранее блестящих осадков никеля (таблица).

Рентгенографическими исследованиями показано, что эти блестящие адки имеют отчетливо выраженную текстуру по оси [001]. В осадках, олучаемых при наложении переменного тока (50 *гц*) с большой амплитуой ($D_{\text{п}} = 2$ А/$дм^2$, $D_{\text{пер}} = 7{,}5$ А/$дм^2$), текстура отсутствует.

На рис. 9 представлена электронографическая картина осадка никеля, олученного при $D_{\text{п}} = 2$ А/$дм^2$. В отличие от блестящих осадков никеля, олучаемых из растворов с добавками 2,6—2,7 дисульфонафталиновой кисоты или тиомочевины, на поверхности которых, согласно нашим, а также олее ранним исследованиям других авторов, обнаруживается пленка гидоокиси, электронограммы от осадков из растворов с аллилтиомочевиной бнаруживают четкую картину, характерную для металлического никеля текстурой по оси [001]. Это указывает, по-видимому, на то, что наличие ленки гидроокиси на поверхности металла не является обязательным для сех блестящих осадков.

Исследование потенциала катода в условиях наложения переменного ока в случае растворов с добавками поверхностно-активных веществ, роведенное при помощи шлейфового осциллографа, привело к результаам, подобным наблюдавшимся в растворах без добавок [1, 4]. Следует отетить, что, несмотря на наблюдающееся снижение поляризации, потениал и в этом случае не достигает значений, соответствующих потенциалу икеля в данном растворе при отсутствии тока.

Обсуждение результатов

Анализ экспериментального материала, изложенного в этой и предыущих статьях, приводит к выводу, что характер влияния переменного ока на процесс электрокристаллизации никеля оказывается, за некотоыми исключениями, не зависящим от исходных условий. Из материала редыдущей статьи [1] и настоящего исследования можно видеть, что словиях наложения переменного тока обнаружена интересная закономерость, заключающаяся в том, что независимо от наличия и природы оверхностно-активной добавки, переменный ток (50 *гц*) вызывает сниение блеска осадков и приводит к укрупнению кристаллов. Услоием проявления такого влияния, как было указано ранее, является облюдение соотношения токов $D_{\text{пер}}/D_{\text{п}} > 1$ ($D_{\text{п}} = 2$А/$дм^2$).

Кристаллы в осадках, образующихся при этом, ориентированы в наравлении [001], независимо от того, какая ориентация наблюдалась в их, когда электролиз проводился только постоянным током.

Так как действие переменного тока, как указано выше, выражается основном в резком увеличении размеров кристаллов, то нам казалось стественным предположить, что потенциал электрода в этих условиях казывается сдвинутым до значений, при которых происходит десорб-

ция поверхностно-активной добавки, и, таким образом, устраняются факторы, тормозящие нормальный рост кристаллов.

Известно, что, пользуясь представлениями о потенциалах нулевого заряда металлов, некоторым авторам [6] удалось объяснить своеобразие адсорбционных эффектов, наблюдающихся при протекании различных электродных процессов. Однако наблюденное нами влияние переменного тока в случае электрокристаллизации никеля в присутствии поверхностно-активных веществ не удается объяснить с этой точки зрения.

Действительно, потенциалу нулевого заряда никеля, согласно литературным данным [7, 8], приписывают значения 0,3 и—0,28 V. Выше было показано, что при наложении переменного тока потенциал электрода сдвигается в сторону более положительных значений. И если такие вещества, как 2,6—2,7 дисульфонафталиновая кислота, тиомочевина, аллилтиомочевина и формальдегид адсорбировались при потенциалах, соответствующих условиям выделения никеля при постоянном токе, то нет оснований ожидать, что при смещении потенциала в положительную сторону, т. е. при приближении его к точке нулевого заряда, произойдет их десорбция. В соответствии с этим находятся и результаты специальных исследований по адсорбции никелем поверхностно-активных добавок, проведенных с использованием радиоактивных изотопов [9]. Эти исследования, осуществленные с применением меченой тиомочевины (S^{35}), показали, что действительно при использованных в настоящем исследовании концентрациях тиомочевины и электрических режимах воздействие переменного тока не приводит к десорбции серы *. Вместе с тем осадки и в этих опытах оказались также крупнокристаллическими.

Исследование потенциалов выделения никеля в условиях наложения переменного тока показало, что потенциал в процессе колебания не достигает значений потенциала никеля в данном растворе в отсутствие тока. Это заставляет предполагать, что, в отличие от цинка и кадмия [4], растворения никеля во время протекания тока в обратном направлении происходить не должно. Следовательно, и повышения концентрации ионов никеля у электрода в это время ожидать нельзя.

Причина однотипных изменений в строении осадков никеля под влиянием переменного тока связана, по-видимому, в основном с изменением кислотности в примыкающем непосредственно к электроду слое раствора и вызванным этим обстоятельством образованием гидроокиси никеля. Известно, что в растворах никелевых солей при падении концентрации ионов водорода (до значений, соответствующих pH порядка 5—6**) происходит выпадение гидроокиси никеля. Гидроокись, образующаяся в условиях пониженной общей концентрации ионов никеля у катода, может, по-видимому, находиться в высокодисперсном состоянии. Хотя вопрос о знаке заряда гидроокиси никеля в присутствии как ионов Ni^{2+}, так и ионов Cl^- и SO_4^{2-} недостаточно изучен и экспериментальные данные противоречивы***, все же есть основания полагать, что возникающая гидроокись способна адсорбироваться на поверхности заряженного отрицательно никелевого электрода и включаться в осадок [12, 13].

Существенным является вопрос о характере реакций, протекающих на электроде в короткий промежуток времени ($\approx$0,01 сек.) работы его в качестве анода. Высказанное Н. А. Изгарышевым и С. Беркман [16]

* Данные количественных исследований, характеризующих адсорбцию (включение) серы никелем при других концентрациях тиомочевины и электрических режимах, будут опубликованы позднее.

** Как показано исследованиями А. Л. Ротиняна и В. Я. Зельдес [10], величина pH, при которой наступает образование гидрата окиси никеля, сильно зависит от природы и концентрации присутствующих в растворе веществ.

*** Согласно данным И. И. Жукова и З. Д. Пигаревой [11], гидроокись, образуемая в присутствии избытка ионов SO_4^{2-}, имеет отрицательный заряд, а в присутствии избытка ионов Cl^- — положительный заряд. Наряду с этим в литературе высказываются и противоположные мнения [12—15].

предположение о том, что в этот промежуток происходит выделение кислорода, нельзя признать правильным, так как потенциал, даже при учете возможного повышения концентрации гидроксильных ионов, не достигает необходимых для этого значений.

Едва ли возможно предполагать в этом случае и протекание реакции $Ni + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2 + 2e^-$, так как, даже при pH = 10, приведенная реакция становится возможной лишь при потенциалах более положительных, чем —0,45 V, т. е. тех, которые в нашем случае не достигаются. Кроме того, это предположение не согласуется и с рядом экспериментальных фактов. Так, на поверхности осадков никеля, полученных при наложении переменного тока больших амплитуд, при помощи метода электронографии гидроокись не была обнаружена (рис. 6). На электронограммах видны четкие дифракционные картины, характерные для металлического никеля. На отсутствие гидроокиси на поверхности указывает также и то, что в этих условиях наблюдается снижение потенциала и увеличение размера кристаллов, которые приобретают более четкие огранения.

В условиях электрического режима на электроде, который создавался в наших исследованиях, наиболее вероятной, по-видимому, следует считать реакцию ионизации водорода, адсорбированного на никеле $H(адс) \rightarrow H^+ + e^-$, или водорода, связанного с последним более прочной связью (гидрид). Протекание указанной реакции ионизации должно приводить к накоплению H^+-ионов, т. е. подкислению раствора в слое, непосредственно прилегающем к электроду. Последнее естественно затрудняет возможность образования гидроокиси и адсорбции ее на поверхности электрода.

Основываясь на этом представлении, можно объяснить и наблюдаемое в нашей работе снижение поляризации при выделении никеля и увеличение размера кристаллов.

Высказанное предположение о характере анодного процесса подтверждается и следующими, установленными нами, экспериментальными фактами, а именно: 1) отсутствием влияния переменного тока на размер кристаллов никеля, получаемых из кислых электролитов ($pH \leqslant 2$); 2) уменьшением под влиянием переменного тока количества водорода, включенного в осадок*; 3) изменением характера слоистости осадков, полученных в условиях наложения переменного тока по сравнению с осадками никеля, возникающими при постоянном токе; 4) возрастанием содержания серы в осадках никеля под влиянием переменного тока, что соответствует изменениям, происходящим при повышении кислотности.

Следует, однако, отметить, что в противоречии с высказанным предположением находится наблюдаемое при наложении переменного тока снижение выхода никеля по току.

Отличия в текстуре осадков, полученных из кислых электролитов ($pH \leqslant 2$) при электролизе постоянным током, от текстуры осадков, полученных из электролитов с pH = 5,9 при наложении переменного тока, указывают также на то, что полностью отнести действие переменного тока за счет подкисления раствора едва ли было бы правильно.

Есть основания ожидать, что существенные сведения о природе процессов, протекающих при воздействии переменного тока, могут быть получены из данных ультрамикроскопических наблюдений за условиями образования и поведения коллоидных частиц в режиме постоянного и переменного токов.

Выводы

1. Изучено влияние переменного тока на процессы кристаллизации никеля в растворах, содержащих поверхностно-активные вещества.

---

* Количество водорода в осадках никеля при разных электролитических режимах определялось Ю. М. Полукаровым [17]. Им показано, что при $D_п = 1$ А/*дм*² количество водорода в осадке составляет 65 *см*³, а при $D_п = 1$ А/*дм*² и $D_{пер} = 3$ А/*дм*² содержание водорода снижалось до 45 *см*³ на 100 *г* металла.

2. Показано, что при соотношении $D_{пер}/D_{п}>1$ переменный ток (50 *гц*) оказывает резкое влияние на внешний вид и текстуру электролитического никеля; в большинстве случаев при этом, независимо от природы введенной добавки, возникают осадки с текстурой по оси [001].

3. Установлено, что с увеличением частоты колебаний влияние переменного тока снижается; при частоте порядка 5000 *гц* осадки имеют то же строение, что при электролизе только постоянным током.

4. Осуществлен анализ результатов исследования с учетом изменения условий адсорбции на катоде при смещении потенциала и изменений концентрации H^+ у катода, обусловленных периодической сменой катодного и анодного процессов.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
22.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Сутягина, К. М. Горбунова, Ж. физ. химии, 33, 1982, 1959.
2. А. Т. Ваграмян, А. А. Сутягина, Изв. АН. СССР, Отд. хим. н., № 3, 409, 1952.
3. К. М. Горбунова, А. А. Сутягина, Ж. физ. химии, 29, 3, 1955.
4. А. А. Сутягина, Диссертация «Влияние переменного тока на процессы электрокристаллизации некоторых металлов». Ин-т. физ. химии АН СССР, Москва, 1956.
5. К. М. Горбунова, Т. В. Ивановская, Н. А. Шишаков, Ж. физ. химии, 25, 981, 1951.
6. Л. И. Антропов, Ж. физ. химии, 25, 1494, 1951; Тр. Всесоюзной конференции по теорет. и прикладной электрохимии, Киев, 1949, стр. 138.
7. R. Parsons, Z. Elektrochem., 55, 111, 1951.
8. А. Легран, С. Д. Левина, Ж. физ. химии, 14, 211, 1940.
9. А. А. Сутягина, Заводская лаборатория, 1, 1957.
10. А. А. Ротинян, В. Я. Зельдес, Ж. прикл. химии, 23, 717, 1950; 24, 604, 1951.
11. И. И. Жуков, З. Д. Пигарева, Коллоидн. ж., 6, 491, 1940.
12. Ж. Биллитер, Основы гальванотехники, ОНТИ, 1937.
13. D. J. Macnaughton, A. W. Hammond., G. E. Gardam, Trans. Faraday Soc., 24, 387, 497, 1928; D. J. Macnaughton, Trans. Faraday Soc., 29, 755, 1933.
14. К. М. Горбунова, П. Д. Данков, Тр. Совещания по электрохимии, Из-во АН СССР, 222, 1953.
15. А. Т. Ваграмян, З. А. Соловьева, Докл. АН СССР, 77, 629, 1951.
16. Н. А. Изгарышев, С. Беркман, Z. Elektrochem., 31, 180, 1925.
17. Ю. М. Полукаров, Ж. физ. химии, 32, 1008, 1958.

ELECTROCRYSTALLIZATION OF NICKEL UNDER ALTERNATING CURRENT CONDITIONS

A. A. Sutyagina* and *K. M. Gorbunova (Moscow)

Summary

The effect of superposition of alternating current on the crystallization of nickel from solutions with various organic brightening additions has been investigated. It has been shown that for a ratio of $\frac{D_{alt}}{D_{dir}}>1$ 50 cycle alternating current exerts a strong effect on the external appearance and texture of electrolytic nickel. The deposits become coarsely crystalline, the light reflection coefficient diminishes and the crystals orientation is changed. In the majority of cases deposits are formed with texture along the [001] axis whatever the nature of the addition and the type of texture arising on using only direct current,

The effect of alternating current on the electrocrystallization process depends upon the frequency, diminishing with rise in the latter. Nickel deposits formed at frequencies of the order of 500 Hz have the same external appearance and internal structure as those formed by direct current only.

The results of the investigation have been analyzed with account made of:

a) the change in conditions of adsorption on the cathode due to potential shift under the influence of alternating current,

b) the concentration changes of H^+ at the cathode, caused by the periodic alternation of cathodic and anodic processes.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 10

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

VI. НИТРО- И НИТРОЗОНАФТОЛЫ

А. Е. Луцкий и Л. А. Кочергина

Дипольные моменты нитро- и нитрозонафтолов и их метиловых эфи-в были определены с целью: а) выяснения характера влияния внутримо-кулярной водородной связи на дипольные моменты молекул; б) провер-. общности ранее установленных соотношений значений моментов диза-щенных нафталина и бензола [1] и в) привлечения электрических свойств лекул к рассмотрению особенностей поведения нитрозонафтолов 2,1- и 1,2-дизамещенных нафталина. Результаты измерения диэлектри-ской проницаемости $\varepsilon_{1,2}$ и плотности $d_{1,2}$ растворов указанных соедине-й в бензоле и диоксане в качестве растворителей приведены в табл. 1 2.

Синтез и очистка изученных веществ и растворителей произведены литературным указаниям [2] и подробно описаны в [3]. Рассчитанные Гедестранду [4] значения $P_{2\infty}$, а также значения $P_{e+a} = 1{,}05\, MR_D$ дипольных моментов сопоставлены в табл. 3.

Там же приведены значения моментов для соответствующих дизаме-енных бензола, а также рассчитанные по формуле Фукса [5] для условия ободного вращения невзаимодействующих функциональных групп и по] для *цис-* и *транс-*расположения функциональных групп у 1,2- и 2,1-замещенных нафталина. Полученные значения моментов 1-нитрозо-2-фтола (4,37 D) и 2-нитрозо-1-нафтола (4,31 D) в бензоле совпадают с вестными для них в литературе значениями соответственно 4,39 и 36 D [7].

Как следует из приведенных данных, 1-нитро-2-нафтол и 2-нитро-1-наф-л проявляют все особенности в соотношениях значений дипольных момен-з, характерные для соединений с внутримолекулярной водородной свя-ю [1, 8]. Действительно: а) дипольный момент 1,2- и 2,1-нитронафтолов омально понижен сравнительно с таковым у 1,4-нитронафтола, причем ачение $\Delta\mu = \mu_n - \mu_o$ (соответственно 1,36 и 1,38 D в бензоле) совпадает них с таковым у оксибензальдегидов, оксиацетофенонов, ацетилнафтолов других соединений с внутримолекулярной водородной связью; б) ди-льный момент рассматриваемых соединений имеет более низкое значение а 0,45 D у 2-нитро-1-нафтола), чем у исходных нитронафталинов; в) ме-ловые эфиры 1-нитро-2-нафтола и 2-нитро-1-нафтола, в отличие от эфира 4-нитронафтола, обладают моментами, значительно превышающими та-вой у исходных нафтолов (на 0,75 и 1,13 D), как это наблюдается и у угих соединений с внутримолекулярной водородной связью; г) как и у следних, момент 1,2- и 2,1-нитронафтолов в отличие от 1,4-нитронафтола метно понижен сравнительно с рассчитанным по формуле Фукса [5] и условии свободного вращения невзаимодействующих функциональ-х групп; д) в отличие от 1,4-нитронафтола, у которого переход от бен-ла к диоксану вызывает рост момента на 0,61 D, и подобно некоторым дру-м замещенным фенола с внутримолекулярной водородной связью, 1,2- 2,1-нитронафтолы обнаруживают при этом сравнительно небольшой и чти такой же, как и у их эфиров, прирост момента. Аномальное пониже-

Таблица 1

$d_{1,2}$ и $\varepsilon_{1,2}$ растворов в бензоле и диоксане нитронафтолов

Соединение	В бензоле			В диоксане		
	мол.%	$d_{1,2}$	$\varepsilon_{1,2}$	мол.%	$d_{1,2}$	$\varepsilon_{1,2}$
1-нитро-2-нафтол	0,0192	0,87386	2,2770	0,0114	1,02745	2,2302
	0,0316	0,87398	2,2795	0,0296	1,02755	2,2344
	0,0470	0,87410	2,2830	0,0471	1,02763	2,2388
	0,0629	0,87420	2,2863	0,0634	1,02771	2,2424
	0,0769	0,87432	2,2890	0,0852	1,02781	2,2481
2-нитро-1-нафтол	0,0177	0,87386	2,2774	0,0255	1,02755	2,2340
	0,0346	0,87398	2,2815	0,0410	1,02765	2,2376
	0,0566	0,87412	2,2862	0,0546	1,02771	2,2415
	0,0739	0,87424	2,2901	0,0640	1,02777	2,2436
	0,0872	0,87432	2,2929	0,0727	1,02781	2,2460
1-нитро-4-нафтол	0,0149	0,87392	2,2798	0,0141	1,02749	2,2342
	0,0219	0,87400	2,2827	0,0224	1,02753	2,2383
	0,0283	0,87408	2,2854	0,0335	1,02759	2,2440
	0,0354	0,87416	2,2882	0,0438	1,02765	2,2498
	—	—	—	0,0540	1,02772	2,2543
Метиловый эфир 1-нитро-2-нафтола	0,0274	0,87396	2,2829	0,0119	1,02749	2,2313
	0,0398	0,87404	2,2865	0,0219	1,02753	2,2348
	0,0559	0,87418	2,2916	0,0339	1,02761	2,2391
	0,0685	0,87428	2,2957	0,0469	1,02767	2,2433
	0,0764	0,87434	2,2979	0,0586	1,02775	2,2476
Метиловый эфир 2-нитро-1-нафтола	0,0238	0,87394	2,2827	0,0188	1,02749	2,2341
	0,0416	0,87406	2,2888	0,0395	1,02757	2,2425
	0,0634	0,87422	2,2968	0,0515	1,02761	2,2470
	0,0828	0,87438	2,3036	0,0702	1,02769	2,2548
	0,0950	0,87446	2,3076	0,0878	1,02777	2,2618
Метиловый эфир 1-нитро-4-нафтола	0,0195	0,87386	2,2812	0,0220	1,02753	2,2362
	0,0247	0,87394	2,2833	0,0311	1,02757	2,2399
	0,0356	0,87402	2,2874	0,0428	1,02767	2,2446
	0,0476	0,87410	2,2914	0,0552	1,02769	2,2498
	0,0629	0,87420	2,2978	—	—	—

ние момента 1,2- и 2,1-нитронафтолов сравнительно с рассчитанным п формуле Фукса [5], как и понижение сравнительно с моментами 1,4-нитр нафтола и более полярных монозамещенных нафталина, вызваны налич ем у них *цис*-конфигурации с фиксированным благодаря внутримолек лярной водородной связи положением функциональных групп. Свидетел ством этому может служить близость особенно у 2-нитро-1-нафтола знач ния момента к рассчитанному для такого рода конфигурации, причем пр вышение $\mu_{набл}$ над $\mu_{цис}$ связано, по-видимому, с наложением более заме ного эффекта сопряжения групп через нафталиновое кольцо. У метиловы же эфиров этих веществ $\mu_{набл}$ близок по своему значению к рассчитанном для *транс*-формы, чем и вызвано то, что переход к эфиру сопровождаетс у них ростом, а не снижением момента, как у незамещенных нафтолов и у параизомера.

С другой стороны, значения моментов изученных нитрозонафтолов их метиловых эфиров свидетельствуют об обратном — отсутствии у 1, и 2,1-нитрозонафтолов внутримолекулярной водородной связи.

Действительно, дипольные моменты 1,2- и 2,1-нитрозонафтолов близ к рассчитанным для *транс*-, а не *цис*-формы, при учете возможного эффе та сопряжения групп они близки и к значениям, рассчитанным при усл вии свободного вращения невзаимодействующих функциональных груп Их дипольный момент выше, а не ниже, чем у 1,4-нитрозонафтола; при п реходе к метиловым эфирам у них наблюдается не рост, а снижение м мента; их момент заметно превосходит таковой исходного нитрозонафто (на 1,3 D). Отсутствие внутримолекулярной водородной связи у рассматр

Таблица 2

$d_{1,2}$ и $\varepsilon_{1,2}$ растворов в бензоле и диоксане нитрозонафтолов

Соединение	В бензоле			В диоксане		
	мол.%	$d_{1,2}$	$\varepsilon_{1,2}$	мол.%	$d_{1,2}$	$\varepsilon_{1,2}$
итрозо-2-нафтол	0,0230	0,87372	2,2804	0,0417	1,02757	2,2395
	0,0385	0,87380	2,2841	0,0675	1,02773	2,2466
	0,0617	0,87392	2,2910	0,1033	1,02789	2,2569
	0,0867	0,87402	2,2981	0,1271	1,02801	2,2638
	0,1094	0,87418	2,3051	0,1593	1,02817	2,2731
итрозо-1-нафтол	0,0200	0,87389	2,2793	—	—	—
	0,0329	0,87397	2,2827	—	—	—
	0,0407	0,87398	2,2851	—	—	—
	0,0454	0,87405	2,2861	—	—	—
	0,0533	0,87410	2,2883	—	—	—
ітрозо-4-нафтол	—	—	—	0,0300	1,02757	2,2353
	—	—	—	0,0427	1,02761	2,2389
	—	—	—	0,0579	1,02769	2,2428
	—	—	—	0,0717	1,02777	2,2467
	—	—	—	0,0860	1,02783	2,2510
иловый эфир итрозо-2-нафтола	0,0270	0,87398	2,2807	0,0207	1,02749	2,2331
	0,0485	0,87411	2,2858	0,0477	1,02757	2,2396
	0,0621	0,87418	2,2889	0,0820	1,02769	2,2487
	0,0803	0,87429	2,2937	0,1158	1,02781	2,2573
	—	—	—	0,1387	1,02789	2,2636
иловый эфир трозо-1-нафтола	0,0333	0,87388	2,2793	0,0355	1,02749	2,2341
	0,0639	0,87398	2,2852	0,0721	1,02761	2,2418
	0,0947	0,87412	2,2910	0,0996	1,02769	2,2474
	0,1269	0,87424	2,2966	0,1285	1,02779	2,2532
	0,1559	0,87436	2,3020	0,1509	1,02785	2,2571
иловый эфир трозо-1-нафтола	0,0280	0,87382	2,2790	0,0228	1,02749	2,2318
	0,0445	0,87394	2,2818	0,0360	1,02753	2,2349
	0,0658	0,87406	2,2862	0,0501	1,02757	2,2375
	0,0788	0,87411	2,2883	0,0639	1,02763	2,2404
	—	—	—	0,0767	1,02767	2,2431

Таблица 3

Значения $\mu \cdot 10^{18}$ нитро- и нитрозонафтолов

Соединение	$P_{2\infty}$ в		P_{E+A}	$\mu \cdot 10^{18}$ в		$\mu_{C_6H_4XY} \cdot 10^{18}$ в бензоле	$\mu \cdot 10^{18}$, рассчит. по ф-ле [5]	$\mu \cdot 10^{18}$, рассчит. для формы в бензоле		$\mu\Delta = \mu_{диокс} - \mu_{бенз}$, D	$\Delta\mu = \mu_{C_{10}H_6XY} - \mu_{C_6H_4XY}$ в бензоле, D	$\Delta\mu = \mu_{набл} - \mu_{рассч.}$ по [5], D	$\Delta\mu = \mu_{OCH_3} - \mu_{OH}$ в бензоле, D
	бензоле	диоксане		бензоле	диоксане			*цис-*	*транс*				
$_6(NO_2)OH$	370,6	398,2	54,2	3,91	4,07	3,10	4,11	2,91	5,40	+0,16	+0,81	—0,20	+0,75
$_6(NO_2)OH$	368,1	400,7	54,2	3,89	4,11	3,10	4,45	3,29	5,60	+0,22	+0,79	—0,56	+1,15
$_6(NO_2)OH$	630,1	769,9	54,2	5,27	5,88	5,05	4,49	—	—	+0,61	+0,22	+0,78	—0,08
$_6(NO_2)OCH_3$	509,2	548,8	59,2	4,66	4,86	4,83	4,11	3,35	5,02	+0,20	—0,7	+0,55	—
$_6(NO_2)OCH_3$	584,4	612,8	59,2	5,04	5,17	4,83	4,47	3,78	5,22	+0,13	+0,21	+0,57	—
$_6(NO_2)OCH_3$	616,1	633,3	59,2	5,19	5,27	4,74	4,29	—	—	+0,08	+0,45	+0,90	—
$_6(NO)OH$	450,8	463,1	53,6	4,37	4,45	—	3,39	2,12	4,60	+0,08	—	+0,98	—0,26
$_6(NO)OH$	439,1	—	53,6	4,45	—	—	3,38	2,12	4,60	—	—	+0,93	—0,78
$_6(NO)OH$	—	430,0	53,6	—	4,26	4,72 (гексан)	3,76	—	—	—	—	—	—0,54 (диоксан)
$_6(NO)OCH_3$	408,1	423,1	58,6	4,11	4,19	—	3,37	2,58	4,23	+0,08	—	+0,74	—
$_6(NO)OCH_3$	317,1	333,9	58,6	3,57	3,65	—	3,36	2,58	4,23	+0,08	—	+0,17	—
$_6(NO)OCH_3$	321,2	346,0	58,6	3,56	3,72	—	3,53	—	—	+0,16	—	+0,03	—

ваемых соединений вызвано тем, что расстояние между кислородами гидроксильной и нитрозогрупп у них (3,75 Å — из построения молекулярной модели с учетом ван-дер-ваальсовских и ковалентных радиусов и углов между связями) заметно превосходит необходимое для образования сколько-нибудь прочной водородной связи [9].

Как и в случае ранее исследованных ацилнафтолов [1], все нитронафтолы обладают заметно повышенным значением момента (в бензоле) сравнительно с таковым у соответствующих дизамещенных бензола. Положительное значение $\Delta\mu = \mu_{C_{10}H_6XY} - \mu_{C_{10}H_6XY}$ имеет место и у метиловых эфиров 2-нитро-1-нафтола и 1-нитро-4-нафтола. Исключением является лишь метиловый эфир 1-нитро-2-нафтола, у которого указанное $\Delta\mu$, как и у эфиров *о*-ацилнафтолов, наоборот, отрицательно. Таким образом наличие более значительного сопряжения групп через нафталиновое, чем через бензольное кольцо вследствие более высокой степени двоесвязности C_1——C_2 и C_3——C_4 связей доказывается и данными для дипольных моментов нитронафтолов и их эфиров. Именно этим, по существу, объясняют и другие особенности нитронафтолов сравнительно с нитрофенолами, например, различие в константах диссоциации [10]. Неподчинение этой закономерности некоторых *о*-метоксисоединений вызвано, по-видимому, наложением более значительного, чем у соответствующих замещенных бензола, стерического эффекта.

Особенности поведения изомерных 1,2- и 2,1-дизамещенных нафталина остаются неясными. С одной стороны, для 1,2- и 2,1-нитронафтиламинов установлены существенные различия в значениях моментов (4,47 и 4,89 *D*) [11] и частот колебания N—H группы [12]; установлены различия рассматриваемых изомерных соединений и в части их химического поведения и спектров поглощения в ближнем ультрафиолете [13]. Эти различия часто связывают со стерическим эффектом атома водорода у C_8 и с различной степенью прочности внутримолекулярной водородной связи или даже наличием такого рода связи лишь у одного из изомеров [11, 12]. С другой, — у 1,2- и 2,1-нитрозонафтолов значения дипольных моментов почти совпадают [7]; лишь незначительно различаются и частоты колебания нитро- и гидроксильной групп у 1,2- и 2,1-нитронафтолов [14], карбонильной группы у 1,2- и 2,1-ацетил-, формил- и карбметоксинафтолов [15]. Полученные нами значения моментов 1,2- и 2,1-нитронафтолов как в бензоле, так и диоксане, несмотря на существенное различие в моментах исходных нитронафталинов [16], оказались почти идентичными. Подтверждается и идентичность значений моментов у 1,2- и 2,1-нитрозонафтолов. Однако у метиловых эфиров 1,2- и 2,1-нитро- и нитрозонафтолов дипольные моменты заметно различаются (на 0,4—0,5 *D*). По-видимому, особенности рассматриваемых изомерных соединений определяются не только положением, но и природой функциональных групп. Совпадение значений физических свойств молекул в основном состоянии, возможно, является результатом того, что различия в условиях проявления стерических эффектов соседних атомов водорода и индуктивного взаимодействия групп или не сказываются заметно на свойствах молекул, или компенсируются разницей в индексе валентности и степени двоесвязности C_{ap}— — X или C_{ap}— — Y связи, зависящей и от природы X и Y. Следует также отметить, что наблюдающиеся различия в химическом поведении и спектрах поглощения рассматриваемых изомеров могут быть вызваны разницей в свойствах молекул не в основном, а в возбужденном или активном состояниях.

О строении молекул нитрозонафтолов и нитрозофенолов высказывались различные соображения, главным образом на основании таких их свойств, как спектры поглощения, потенциалы восстановления и другие химические свойства. При этом по одним данным предполагалось, что 1,2-нитрозофенолы, 1,2- и 2,1- или только 2,1-нитрозонафтолы обладают внутримолекулярной водородной связью [17], по другим, что эти соединения являются частью оксимами в отличие от 1,4-нитрозонафтола — настоящего фенола

8]. Некоторые считают, что и у 1,4-нитрозофенола и 1,4-нитрозонафтола лее предпочтительно хиноноксимное строение [19]. О строении молекул основном состоянии следует судить и по данным для их физических ойств, характеризующих это состояние. Как указывалось, данные для польных моментов нитрозонафтолов и их метиловых эфиров позволяют елать вывод об отсутствии как у 1,2-, так и у 2,1-нитрозонафтолов в нзоле и диоксане внутримолекулярной водородной связи. Нормальне превышение дипольного момента у 1,4-нитрозонафтола (как это наблюдается и для *n*-нитрофенола) над рассчитанным при условии свободного ащения невзаимодействующих групп, как и нормальное снижение монта его при переходе к эфиру позволяют предположить о том, что в ученных растворителях его молекулы имеют главным образом фенольс, а не хиноноксимное строение. Приведенные выше особенности моінтов 1,2- и 2,1-нитрозонафтолов (нормальное, особенно у первого, снижние момента при образовании эфира, близость рассчитанного момента таковому для *транс*-формы и другие) могут быть удовлетворительно ьяснены при предположении, что их молекулы в изученных растворигях имеют строение нитрозофенолов, а не хинониминооксимов. В пользу ій точки зрения свидетельствует и то, что их момент заметно понижен ~2D) сравнительно с рассчитанным для ортохинонмонооксима (6,31D). ри расчете были приняты следующие значения моментов связей: = C—4,11 D (на основании данных для изонитрилов), N—O—1,35 D данным для нитритов); O — C — 1,12; O — H — 1,6 и C = 0, 2,7 D; — O — H — 110°).

Выводы

1. Определены значения дипольных моментов в бензоле и диоксане -, 2,1- и 1,4-нитро- и нитрозонафтолов и их метиловых эфиров.

2. Значения дипольных моментов указанных соединений свидетельуют о наличии у 1,2- и 2,1-нитронафтолов внутримолекулярной водоной связи и отсутствии ее у 1,2- и 2,1-нитрозонафтолов.

3. Данные для дипольных моментов нитронафтолов и их метиловых иров подтверждают рост при отсутствии наложения значительного стеческого эффекта степени сопряжения групп у дизамещенных нафталина внительно с таковым у соответствующих замещенных бензола.

4. В бензоле по данным дипольных моментов 1,4-нитрозонафтол имеглавным образом фенольную структуру; такую же, а не хинонмоноимную, имеют, по-видимому, и 1,2- и 2,1-нитрозонафтолы.

Политехнический институт
им. В. И. Ленина
Харьков

Поступила
26.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

A. E. Луцкий, Л. А. Кочергина, Ж. физ. химии, 33, 174, 1959.
F. Reverdin, Ber., 27, 3459, 1894; F. Reverdin. H. Kauffmann, Ber., 28, 3049, 1895; E. Grandmougin, O. Michael, Ber., 25, 973, 1892; R. Warms, Ber., 15, 1814, 1882; K. Henriques, M. Ilinski, Ber., 18, 706, 1885; M. Ilinski, Ber., 17, 2585, 1884; K. Hess, H. Frahm, Ber., 71, 2627, 1938.
Л. А. Кочергина, Дипольные моменты некоторых замещенных нафтолов, Диссертация, гл. I, 1959, Б-ка Харьковск. политехн. ин-та.
G. Hedestrand, Z. phys. Chem. B., 2, 428, 1929.
O. Fuchs, Z. phys. Chem., B., 14, 339, 1931.
A. Eucken, L. Mayer, Phys. Z., 30, 397, 1929.
K. Higashi, Bull. Inst. phys. Chem. Res. Tokyo, 11, 729, 1932.
A. E. Луцкий, Ж. физ. химии, 23, 361, 1949; A. E. Луцкий, B. B. Дорофеев, Ж. физ. химии, 33, 331, 1959; A. E. Луцкий, Б. П. Кондратенко, Ж. физ. химии, 33, 2073, 1959.
Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947, стр. 320.
K. Schreiber, M. Kennedy, J. Amer. Chem. Soc., 78, 153, 1956.

11. В. П. Васильев, Я. К. Сыркин, Acta phys. chim. URSS, 14, 414, 1941; Ж. физ. химии, 12, 153, 1938.
12. D. Hathway, M. Flett, Trans. Faraday Soc., 45, 818, 1949; Г. Ватсон, Успехи химии, 9, 916, 1940; H. Chaplin, L. Hunter, J. Chem. Soc., 375, 1034, 1938.
13. W. Baker, G. Caruther, J. Chem. Soc., 479, 1937; R. Arnold, J. Sprung, J. Amer Chem. Soc., 60, 1163, 1938; N. Melchior, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3647, 1949; M. Padhye, N. Rao, K. Venkataraman Proc. Indian Acad. Sci., A. 38, 297, 1953.
14. H. Lüther, H. Gänzler, Z. Naturforsch, b 10, 445, 1955.
15. J. Hunsberger, J. Amer. Chem. Soc., 72, 5626, 1950.
16. В. П. Васильев, Я. К. Сыркин, Ж. физ. химии, 15, 254, 1941.
17 H. Hodson, W. Batty, J. Chem. Soc., 1617, 1935; А. Е. Луцкий, Диссертация, 1949, стр. 356; L. Holleck, H. Marsen, H. Exner, Z. Naturforsch, в 9, 90, 1954; A. Schars, A. Kraayeveld, E. Havinga, Rec., 74, 1243, 1955; D. Hadji, J. Chem. Soc., 2725, 1956.
18. В. Хиккинботтом, Реакции органических соединений, Гонти, Москва, 1939, стр. 132—133; E. Baltazzi, C. R., 232, 986, 1951; Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, Госхимиздат, 1955, стр. 164—165, 169; В. Хюккель, Теоретические основы органической химии, ИИЛ, 1955, т. 1, стр. 244.
19. H. Jafeé, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4448, 1955; E. Hertel, F. Lebock, Z. phys. Chem., B. 47, 313, 1940.
20. E. Cowley, J. Partington, J. Chem. Soc., 1255, 1933.

INTRAMOLECULAR HYDROGEN BOND AND THE DIPOLE MOMENTS OF ORGANIC COMPOUNDS

A. E. Lutskiĭ* and *L. A. Kochergina

(*Kharkov*)

Summary

The values for the dipole moments of 1,2-, 2,1- and 1,4-nitro- and nitrosonaphthols and of their methyl esters show that: a) In 1,2- and 2,1-nitronaphthols there is a intramolecular hydrogen bond, whereas the latter is absent in 1,2 and 2,1-nitrosonaphthols b) The presence of the second benzene ring in naphthalene marked by increases the degree of conjugation of the groups. c) Benzene solution 1,4- and evidently 1,2- and 2,1-nitrosonaphthol molecules have a phenol structure.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIII 1959 № 10

К ВОПРОСУ ОБ АДСОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЕДИНИЦЫ ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦА

М. М. Егоров, В. Ф. Киселев и К. Г. Красильников

Ранее при исследовании адсорбционных свойств силикагелей [1—4] ило показано, что степень гидратации и соответственно адсорбционные ойства единицы поверхности образцов при одинаковых условиях их дготовки различны. Поскольку количество OH-групп определяется слом свободных углов тетраэдров SiO_4, выступающих на поверхность елета силикагеля, предполагалось [2—4], что обнаруженное различие степени гидратации поверхности, по-видимому, связано с характером аковки тетраэдров на поверхности частиц силикагеля в зависимости от ловий его получения. В связи с этим представлялось интересным прости сравнение адсорбционных свойств образцов аморфного кремнезема зличного происхождения (силикагели и кварцевое стекло) и его кристалческих модификаций, прежде всего кварца, обладающего наиболее отной упаковкой кремнийкислородных тетраэдров.

В работе использовались порошки, полученные путем размола образца кристалликого кварца и прозрачного кварцевого стекла в стальной вибромельнице *. целью выяснения влияния среды, в которой происходит образование новой поверхсти, на ее адсорбционные свойства помол образцов производился как в сухом соянии, так и с добавками воды (см. таблицу). Полученные порошки обрабатывались l для растворения намола железа. Весьма эффективная очистка тонких порошков рца и кварцевого стекла достигалась путем пропускания водных суспензий, сожащих хлорное железо, через колонку, заполненную катионитовой смолой [5] до утствия реакции на железо. Избыток HCl удалялся многократным выпариванием ошка, предварительно смоченного водой, с последующей сушкой его при 200°. дготовленные порошки до выполнения опытов в течение нескольких месяцев хрались во влажном состоянии. Измерение адсорбции паров воды и содержания структной воды на образце Кв-2 проводилось весовым методом. Все измерения на остальх образцах были выполнены объемным методом. Удельная поверхность образцов еделялась по БЭТ из изотерм адсорбции паров азота.

На рис. 1 представлены результаты измерений адсорбции паров воды всех образцах. Как видно из рис. 1, для образца Кв-2 изотерма десорби и вторичной адсорбции совпадают, т. е. такая изотерма является обрамой **. Полученная при этом величина необратимой адсорбции (4,0 оль/м²) значительно выше, чем в случае силикагелей [3]. Термическая работка кремнезема перед адсорбционными измерениями проводится ычно главным образом с целью удаления адсорбированной воды. В стоящее время нет еще достаточно убедительных данных, позволяющих ределить условия, при которых удаляется лишь адсорбированная вода, е затрагиваются гидроксильные группы поверхности. В большинстве бот, посвященных исследованию поверхностных свойств кремнезема, кая обработка производится путем эвакуации образца при температук 100—300°. Если принять согласно [6], что вода на поверхности мнезема может связываться с координационно-ненасыщенными атома- кремния и что энергия такой связи больше, чем связи с гидроксилами

* Авторы выражают благодарность Л. А. Фейгину за проведение вибропомола х образцов.

** Для остальных обазцов приведены только обратимые ветви изотерм.

поверхности [7], то необратимую сорбцию воды, в особенности для образ- цов, обработанных при сравнительно невысоких температурах, в значи- тельной мере можно отнести за счет такой координационной связи. С дру- гой стороны, очевидно, что обратимая адсорбция воды в этом случае про- исходит на поверхности, содержащей как гидроксильные группы, так и координационно-связанную воду. Сопоставление изотерм, приведенны на рис. 1, показывает, что адсорбционная способность кварца зависит о условий, в которых проводилось дробление образца. Изотермы на об разцах, полученных сухим помолом или с малой добавкой воды, лежа

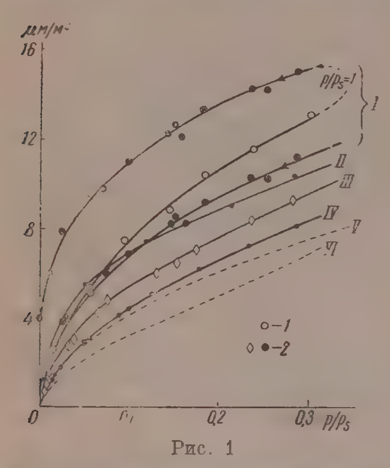


Рис. 1

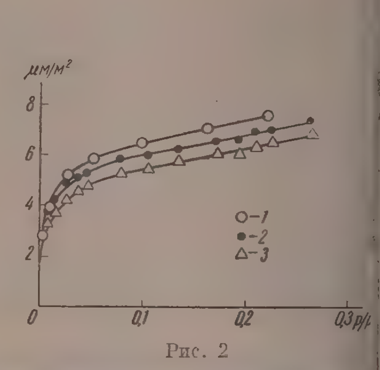


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы: *1* — адсорбции; *2* — десорбции и вторичной адсорбции паров во на образцах кварца: *I* — Кв-2; *II* — Кв-1; *III* — КС-1; *IV* — Кв-3 и силикагеле *V* — КСК-1; *VI* — К-2.

Рис. 2. Изотермы адсорбции паров метанола: *1* — на образце кварца Кв-2 и сил кагелей; *2* — КСК-1; *3* — К-2

значительно выше, чем изотерма на образце, полученном мокрым пом лом. Такой же ход имеет место и в величинах степени гидратации (см. та лицу). Для всех изученных в [3] силикагелей адсорбционная способнос по отношению к парам метанола оказывается выше, чем для паров вод в случае образца кварца Кв-2 имеет место обратное отношение (рис. 2 Последнее можно было бы объяснить наличием ультрапористости в исхо ном образце кварца. Однако значительное различие в адсорбционны свойствах поверхности порошков, полученных из одного и того же обра ца кварца, не подтверждает этого предположения. Таким образом услови помола кварца могут оказать существенное влияние не только на диспер ность полученных порошков, но и на их адсорбционные свойства, что сих пор не учитывалось. Одна из причин этого явления лежит, по-видим му, в том, что при дроблении кварца на поверхностях раскола возника ненасыщенные связи, за счет которых в процессе сухого помола происх дит сращивание частиц. Тонкие зазоры, образовавшиеся между слипшим ся частицами, могут оказаться доступными для молекул воды, но не до тупными для молекул метанола, а также и азота, имеющего близкий к м танолу молярный объем. Тогда удельная поверхность образцов Кв-1 Кв-2, определенная из изотерм адсорбции азота, будет заниженной, а и тинные значения удельных величин степени гидратации, адсорбции пар воды и теплот смачивания водой (296 *эрг/см*²) [4] для этих образцов буд меньше приведенных на рис. 1 и в таблице. В связи с этим следует отметит что отношение теплоты смачивания к количеству структурной воды, ко рое не зависит от величины удельной поверхности, при этом все же остает

ке, чем для силикагелей и не укладывается в ранее найденную зависи-сть между этими величинами [1]. Таким образом сделанное в работе [4] едположение об относительном понижении энергетических свойств по-хности исследованного образца кварца остается в силе. Из рис. 1 сле-т, что обратимая изотерма адсорбции паров воды на образце Кв-3 мок-о помола, когда слипания частиц во время помола, по-видимому, не оисходит, лежит лишь немного выше изотермы на наиболее гидрати-занном силикагеле КСК-1, а величина адсорбции воды соответствует йденной ранее [3] зависимости между адсорбцией паров воды при $p/p_s = 0{,}1$ и степенью гидратации поверхности, в отличие от измерений образцах сухого помола.

Адсорбционные характеристики примененных образцов

Образец	Удельная поверх-ность, $м^2/г$	Общее содержание структурной воды *, $\mu моль/м^2$	Условия измельчения
Кварц			
Образец Кв-1	8,3	14,7	Сухой помол
» Кв-2	35,8	19,7	С добавкой 1% воды
» Кв-3	50,8	6,5	С избытком воды
Кварцевое стекло			
Образец КС-1	41,1	10,1	С избытком воды
Силикагели			
Образец КСК-1	275	5,16	
» К-2	695	3,5	

* После обработки водой и откачки при 20°.

Из сравнения изотерм адсорбции паров воды на образцах кристалли-кого кварца Кв-3 и кварцевого стекла КС-1 (рис. 1), полученных при наковых условиях помола, видно, что удельная изотерма на изотроп-і кварцевом стекле лежит выше, чем на кристаллическом кварце. Ука-ное различие, очевидно, связано с различной упаковкой тетраэдров ₄ на поверхности этих модификаций кремнезема. В работе [8], где впер-е были сделаны детальные расчеты степени гидратации поверхности рца по его кристаллографическим сечениям, авторы указывали, что ользовать эти данные для порошков кварца затруднительно, поскольку ом случае неизвестно распределение поверхности частиц по их кристал-рафическим сечениям. Используя данные [8] и считая, что раскол квар-идет преимущественно по плоскостям спайности, автор работы [9] при-і, что на 1 $м^2$ поверхности кварца содержится 8,2 μмолей OH-групп. вторив эти расчеты и допуская, что доля различных поверхностей в об-і поверхности частиц порошка соответствует их отношению для эле-тарной ячейки кварца, расколотой по ромбоэдру, авторы [10] опреде-ли содержание OH-групп в 12,8 $\mu моль/м^2$. Таким образом из рассмотре-і кристаллографических сечений кварца можно лишь составить пред-вление о верхнем пределе содержания OH-групп на поверхности. С дру-стороны, согласно [6] при дроблении кварца имеет место деструкция поверхностного слоя, что заставляет еще с большей осторожностью от-тись к данным по гидратации поверхности, полученным из рассмотре-і его кристаллографических сечений.

Результаты настоящей работы не подтверждают точку зрения А. В. Ки-ева [11, 12] об одинаковых адсорбционных свойствах кристаллическо-

го и аморфного кремнезема, основанную на совпадении абсолютных изо терм адсорбции на кварце, кварцевом стекле и силикагеле [11], степен гидратации поверхности которых не определялась.

Авторы выражают благодарность К. В. Чмутову за поддержку этой ра боты.

Выводы

1. Адсорбционные свойства кварца зависят от условий, в которых про изводилось его дробление.

2. При одинаковых условиях дробления и последующей подготовк образцов кристаллического кварца и кварцевого стекла их адсорбционны свойства различны.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 26.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Егоров, К. Г. Красильников, Е. А. Сысоев, Док АН СССР, 108, 103, 1956.
2. М. М. Егоров, К. Г. Красильников, В. Ф. Киселев, Ж физ. химии, 32, 2448, 1958.
3. М. М. Егоров, Т. С. Егорова, В. Ф. Киселев, К. Г. Кр сильников, Ж. физ. химии, 32, 2624, 1958.
4. М. М. Егоров, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильнико В. В. Мурина, Ж. физ. химии, 33, 65, 1959.
5. К. В. Чмутов, О. Г. Ларионов, Коллоидн. ж., 19, 396, 1957
6. W. A. Weil, Structure and Properties of Solid Surfaces, R. Gomer, Chicag 1953, стр. 147.
7. А. Н. Сидоров, Ж. физ. химии, 30, 995, 1956.
8. H. Seifert, R. Buhl, K. E. Seifert, Kolloid-Z., 141, 146, 1944.
9. W. Stöber, Kolloid-Z., 145, 17, 1956.
10. С. П. Жданов, А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 31, 2213, 1957.
11. А. В. Киселев, Сборник «Поверхностные химические соединения и их рол в явлениях адсорбции», Изд-во МГУ, 1957.
12. А. В. Киселев, Г. Г. Муттик, Коллоидн. ж., 19, 562, 1957.

ADSORPTION CAPACITY OF UNIT SURFACE OF QUARTZ

M. M. Egorov, V. F. Kiselev and *K. G. Krasilnikov* (*Moscow*)

Summary

The adsorption properties of quartz depend upon the conditions of its disintegratio For similar conditions of disintegration and of subsequent preparation of specime of crystalline quartz and quartz glass their adsorption properties are different.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

'. XXXIII 1959 № 10

ДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ЕМКОСТИ ЭЛЕКТРОДОВ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛОВ НУЛЕВОГО ЗАРЯДА

А. М. Сухотин и К. М. Карташова

Основным методом определения потенциалов нулевого заряда является зучение дифференциальной емкости двойного электрического слоя электродов. Для измерения дифференциальной емкости существует ряд метоов. Наиболее удобными и чаще всего применяемыми являются измерения ри помощи мостов переменного тока. Однако применимость существуюих методов ограничена металлами, имеющими очень чистую поверхность. бщего способа изучения строения двойного слоя электродов, покрытых кислами или другими адсорбционными пленками, не существует. При сследовании зависимости емкости C таких электродов от потенциала φ бычными статическими методами изменение потенциала сопровождается зменением величины и характера адсорбции поверхностно-активных веществ, что делает невозможным получение кривой $C - \varphi$, относящейся какому-то определенному, неизменному состоянию поверхности. Этим бъясняется практически полное отсутствие сведений о потенциалах нуевого заряда окисленных металлов, затрудняющее использование этой лектрохимической характеристики при решении практически важных роблем (ингибирование коррозии в реальных условиях, изучение анодых процессов электролиза и других).

Описываемый ниже способ основан на снятии кривой $C - \varphi$ за такое ороткое время, в течение которого сравнительно медленные процессы дсорбции и десорбции кислорода и других прочно адсорбированных молеул не успевают протекать в заметной степени. Измениться за это время спевает только ионный двойной слой в растворе. Поэтому кривая $C - \varphi$, нятая таким путем, позволяет судить о строении двойного слоя и, в частости, о положении точки нулевого заряда при вполне определенном состоянии поверхности, определяемом исходным потенциалом, при котором становилось адсорбционное равновесие.

На рис. 1 приведена схема, поясняющая принцип, положенный в освву метода измерений. При помощи шлейфов $Ш_э$ и $Ш_x$ можно на одy и ту же пленку записать зависимость мгновенных значений тока в боих ветвях от времени. Пример такой записи приведен на рис. 2. нaя величину тока $i_э$, текущего через эталонное сопротивление, можо рассчитать напряжение U_0 между точками a и $б$, при помощи котоого легко найти комплексное сопротивление (импеданс) правой ветви рис. 1):

$$Z_x = \frac{U_0}{I_x}. \qquad (1)$$

Кроме того, из осциллограммы рис. 2 можно определить угол сдвифаз θ между токами i_x и $i_э$ и, следовательно, между током i_x и наряжением U_0 *

$$\theta = 360\,\frac{\Delta t}{T}. \qquad (2)$$

* Сдвиг синусоид Δt (рис. 2) точнее и удобнее определять не по смещению максимов, а как расстояние между средними точками соседних ветвей обеих синусоид.

Из теории переменных токов известно, что угол θ и импеданс Z_x связаны с C_x и R_x следующим образом:

$$Z_x = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{R_x^2} + \omega^2 C_x^2}}; \quad \operatorname{tg}\theta = -R_x \omega C_x, \tag{3}$$

где $\omega = 2\pi f$ (f — частота переменного тока в герцах).

Уравнения (3) позволяют вычислить значения C_x и R_x для любого момента времени опыта.

Схема установки, основанной на таком принципе, приведена на рис. 3.

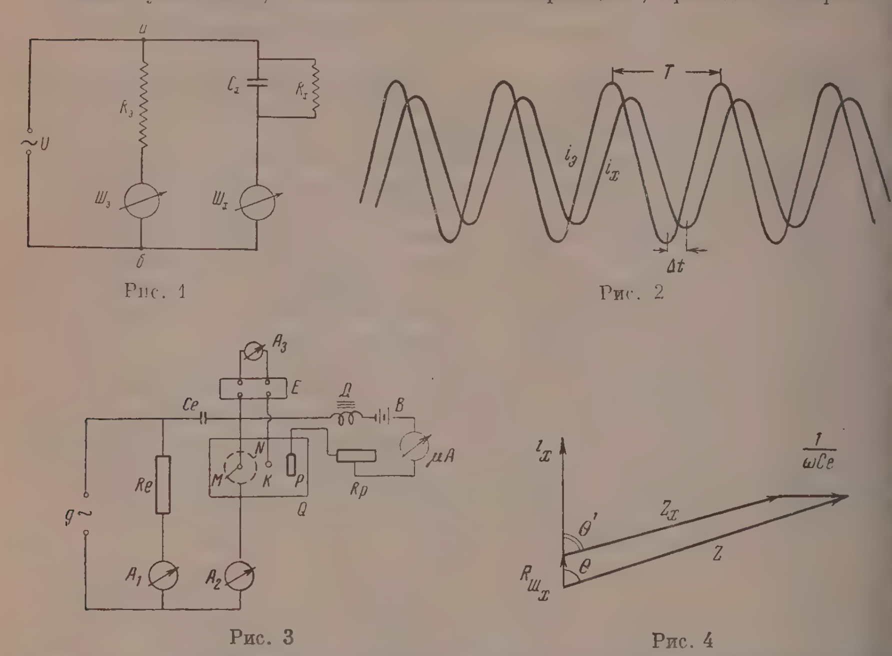


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 3 Рис. 4

Рис. 1. Принципиальная схема, поясняющая динамический метод измерений емкости и поляризационного сопротивления электродов (первый вариант): C_x и R_x — искомые емкость и поляризационное сопротивление электрода; $R_э$ — эталонное активное сопротивление; $Ш_э$ и $Ш_x$ — шлейфы магнитоэлектрического осциллографа; U — генератор переменного тока

Рис. 2. Пример записи рабочего и эталонного токов на осциллограмме

Рис. 3. Схема установки для измерения импеданса электродов динамическим методом

Рис. 4. Пример определения θ' и Z_x при помощи векторной диаграммы (первый вариант)

Переменный ток от генератора g (типа ЗГ-10) проходил через эталонное сопротивление $R_э$ и через ячейку Q. В цепь переменного тока включены изучаемый электрод M и вспомогательный платиновый электрод N, изготовленный в виде цилиндра, покрытого платиновой чернью; A_1 и A_2 — шлейфы осциллографа МПО-2, соответствующие шлейфам $Ш_э$ и $Ш_x$ рис. 1. Разность потенциалов между изучаемым и каломельным K электродами записывалась на пленку осциллографа шлейфом A_3, перед которым включался усилитель постоянного тока E. Для поляризации электрода M постоянным током служил вспомогательный платиновый электрод P, батарея B, переменное сопротивление R_p и микроамперметр. Дроссель D, емкость C_e (10—50 μF) служили для разделения

пей переменного и постоянного тока. Измерения расстояний на осциллограммах производились при помощи инструментального микроскопа с чностью 0,005 *мм*.

В приведенном выше способе расчета значений C_x и R_x не приняты внимание емкость C_e и сопротивления шлейфа A_2. Необходимость учеэтих величин делает более удобным графический способ расчета C_x R_x при помощи векторной диаграммы. В качестве примера рассмотрим зультат, полученный для пассивного железа в 1 N H_2SO_4 при $\varphi = 0,7$ V.

В этом опыте эталонное сопротивление было равно $R_э = 30,0\,\Omega$, сопротивление шлейфа $A_1 = 5,0\,\Omega$, $A_2 = 5,0\,\Omega$, $C_e = 45\,\mu F$, сопротивлением ектролита можно было пренебречь. Частота переменного тока была вна 400 *гц*, поверхность электрода составляла 5 *см*^{2}. На основании измерения амплитуд, периои сдвига синусоид получены следующие данные:

$$i_э = 1,89\ \text{mA};\ i_x = 1,46\ \text{mA};\ T = 12,60\ мм;$$
$$\Delta t = 2,52\ мм;\quad U_0 = i_э\ (R_э + R_{Ш_э}) = 65,2\ \text{mV},$$

зволяющие определить угол сдвига фаз между ком и напряжением $\theta = 72°$ и общий импеданс авой ветви цепи (рис. 1 и 2) $Z = U_0/i_x = 45,3\Omega$. мпеданс электрода Z_x и соответствующий сдвиг аз найдем из векторной диаграммы (рис. 4), с етом активного сопротивления $R_{Ш_x}$ и реактивого слагаемого $1/\omega C_e$: $Z_x = 35,2\,\Omega$, $\theta' = 75°$. Теръ при помощи уравнений (3) можно найти $C_x = 22\,\mu F$ и $R_x = 136\,\Omega$ или, переходя к удельым величинам, $C_x = 44\ \mu F/см^2$ и $R_x = 68\ \Omega/см^2$.

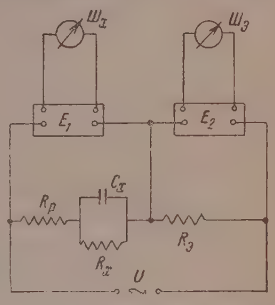


Рис. 5. Второй вариант динамического метода измерения C_x и R_x. Принципиальная схема

Скорость движения ленты осциллографа, частота переменного тока скорость изменения потенциала должны быть выбраны так, чтобы опыт ог быть зарегистрирован на пленку длиной 2—5 *м* и чтобы одному пеюду переменного тока на пленке отвечала длина не менее 1 *см*. Второго раничения можно было бы избежать, применяя так называемый метод ех амперметров ([1], стр. 79). По этому методу сдвиг фаз не измеряется сдвигу синусоид, а рассчитывается из амплитуд токов в обеих ветвях в неразветвленной части цепи (рис. 1). Включив большое сопротивление, ожно добиться независимости тока в неразветвленной части цепи от педанса ячейки. Величину тока можно измерить отдельно в статических словиях. Задача опыта тогда сведется к получению амплитуд $i_э$ и i_x, ричем частота тока может быть выбрана вне связи со скоростью движеия ленты. Этот метод в принципе позволяет применять сравнительно выкие частоты, однако опытная проверка и теоретическая оценка влияния огрешностей измерений на конечный результат показывает, что он знаительно уступает в точности первому методу и не может быть использован ля определения C_x, когда реактивное сопротивление электрода значиельно превышает активное.

Описанный выше метод удобен для изучения импеданса электродов растворах значительных концентраций. При малых концентрациях сопротивление раствора возрастает, что приводит к снижению точности и аже к полной невозможности вычисления C_x и R_x. Для таких случаев азработан второй вариант методики, принцип которого пояснен рисуном 5*. В этом варианте эталонное сопротивление $R_э$ включается последовательно с ячейкой. Шлейфы $Ш_x$ и $Ш_э$, перед которыми ставятся усиители E_1 и E_2, фиксируют на осциллограмму мгновенные значения па-

* На таком же принципе Н. Гнусиным ранее был разработан статический метод змерений импеданса электродов при помощи катодного вольтметра [2].

дений напряжения на ячейке и на сопротивлении $R_э$; C_x и R_x — емкость и поляризационное сопротивление электрода, R_p — сопротивление раствора электролита.

Силу тока i, текущего через ячейку, легко найти, зная падение напряжения $U_э$ на эталонном сопротивлении. Напряжение $U_э$ совпадает по фазе с током. Поэтому сдвиг синусоид, записываемых обоими шлейфами отвечает сдвигу фаз между током и напряжением на ячейке $U_{яч}$. Зная угол сдвига фаз θ, импеданс ячейки $Z = U_{яч}/i$ и сопротивление раствора, можно при помощи векторной диаграммы (рис. 6) определить сдвиг фаз и импеданс электрода (θ' и Z_x) и по уравнениям (3) рассчитать C_x

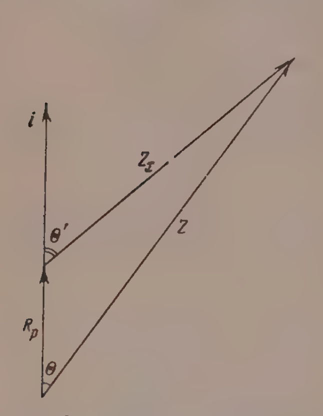


Рис. 6. Векторная диаграмма для нахождения θ' и Z_x по второму варианту

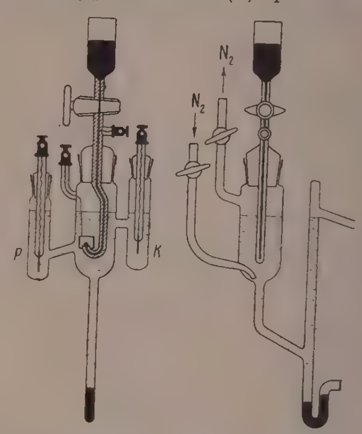


Рис. 7. Схема ячейки для определения емкости и поляризационного сопротивления ртутного капельного электрода

и R_x. Емкость разделительного конденсатора ($C_в = 1$ μF), включаемого между генератором и ячейкой, в этом случае учитывать нет необходимости.

Этот метод можно применять для изучения электродов, погруженных в очень слабые растворы, что особенно важно при определении потенциалов нулевого заряда. В этом случае поверхность электрода и частота переменного тока должны быть достаточно малыми, чтобы импеданс электрода по величине был сравним с сопротивлением раствора. Амплитуда падения напряжения на границе металл — раствор при этом обычно не превышает 20 mV.

Оба варианта методики были испытаны путем измерения эталонных комплексных сопротивлений, составленных из магазинов емкостей и сопротивлений, и показали такую же точность, как и обычный метод измерений с помощью моста Вина.

Первый вариант методики использован для изучения пассивного железного электрода в 1 N H_2SO_4. Результаты этого исследования будут изложены нами в следующей статье.

С целью выяснения пригодности второго варианта для определения потенциалов нулевого заряда была изучена зависимость емкости ртутного капельного электрода от потенциала в растворе $3 \cdot 10^{-3}$ N KCl. Измерительная ячейка схематически изображена на рис. 7 (в двух проекциях). Ртутная капля лежит на срезе толстостенного капилляра. Вспомогательным электродом служит платинированный платиновый цилиндр диаметром 4 *мм*. Поляризующий электрод P и хлорсеребряный электрод K вынесены в отдельные пространства. Перед опытом через электролит длительно пропускался очищенный от кислорода азот. Потенциал ртутной капли в

чале опыта устанавливался близким к —1,0 V. Вскоре после начала лиси синхронизирующее реле осциллографа автоматически выключало ляризующий ток, и потенциал ртути самопроизвольно в течение ~20 сек. ещался до 0,05—0,10 V. За это время на пленку осциллографа записылись обе синусоиды и линия потенциала. Частота переменного тока была вна 25 *гц*. Результаты опытов удовлетворительно воспроизводились. шичный пример полученной зависимости емкости от потенциала привен на рис. 8. Как положение минимума, точно отвечающего потенциалу

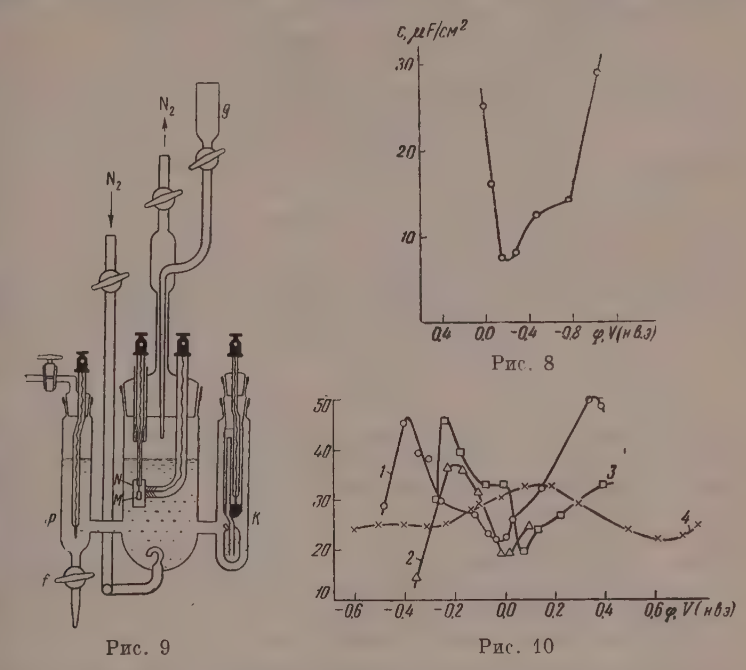


Рис. 8. Зависимость дифференциальной емкости от потенциала для ртутного капельного электрода в растворе $3 \cdot 10^{-3} N$ KCl

Рис. 9. Ячейка для измерения емкости и поляризационного сопротивления твердых электродов

Рис. 10. Зависимость дифференциальной емкости электрода из стали 1Х25 от потенциала в $10^{-3} N$ $HClO_4$, полученная динамическим методом. Значения исходных потенциалов: *1* — $\varphi_{исх} = -0{,}49$ V, *2* — $\varphi_{исх} = -0{,}36$ V, *3* — $\varphi_{исх} = +0{,}38$ V, *4* — получена статическим методом

левого заряда ртути ($\varphi_0 = -0{,}20$ V), так и другие особенности кривой — φ вполне соответствуют известным литературным данным [3].

Разработанный метод был применен для определения потенциала нулего заряда хромистой стали 1Х25 в $10^{-3} N$ $HClO_4$. Эта сталь представет собой твердый раствор хрома в α-железе и содержит 25% Cr.

На рис. 9 изображена схема измерительной ячейки. Стальной элекод *M* изготавливался в виде цилиндрика диаметром 1,1 *мм* и высотой) *мм*. В торцевой части его высверливалось небольшое углубление, ку- зачеканивался конец платиновой проволоки, имевший диаметр 0,1 *мм*. платиновую проволоку надевался стеклянный капилляр, доходивший стального электрода. Вспомогательным электродом служил цилиндр из платинированной платиновой фольги; *K* — каломельный электрод, — электрод для поляризации постоянным током. При помощи отвода і крана *f* можно было осуществлять проток электролита.

Кислород из раствора перед опытом вытеснялся путем длительного пропускания очищенного азота. Нужное исходное значение потенциала электрода выдерживалось постоянным в течение часа. За это время на поверхности металла образовывалась равновесная в данных условиях пассивирующая пленка. После этого опыт проводился так же, как и в случае ртутного электрода.

На рис. 10 показаны результаты трех опытов, отвечающих исходным потенциалам — 0,49, — 0,36 и —0,38 V. Потенциалы нулевого заряда, отвечающие минимумам на этих кривых, равны — 0,04; 0,00 и —0,07 V.

Кривые, изображенные на рис. 10, приведены главным образом для иллюстрации возможностей описанного выше метода измерений. Они, конечно, недостаточны для выявления зависимости потенциала нулевого заряда изучаемой стали от состояния ее поверхности. Следует отметить, что форма кривых $C - \varphi$ в значительной степени зависит от длительности выдержки электрода при исходном потенциале и от скорости съемки осциллограмм. Только после тщательного изучения влияния этих факторов можно будет получить данные, однозначно характеризующие исследуемую зависимость.

Преимущества динамического метода отчетливо выступают при сравнении полученных результатов с кривой 4 (рис. 10), снятой обычным статическим методом при помощи импедансного моста. Кривая 4, как и следовало ожидать, не позволяет судить о строении двойного слоя на электроде.

Выводы

1. Разработаны два варианта динамического метода измерения дифференциальной емкости и поляризационного сопротивления электродов. Один вариант пригоден для изучения электродов, находящихся в сравнительно концентрированных растворах, другой — для случая слабых растворов. Метод позволяет снимать кривую $C - \varphi$ за очень короткое время, в течение которого не успевают существенно смещаться хемосорбционные равновесия. Метод пригоден для изучения электродов, покрытых окисными и другими адсорбционными пленками.

2. Пригодность динамического метода для определения потенциалов нулевого заряда показана на примере ртутного электрода в растворе $3 \cdot 10^{-3}$ *N* KCl и электрода из стали 1Х25 в 10^{-3} *N* $HClO_4$.

Государственный институт прикладной химии Ленинград

Поступила 3.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. К. А. Круг. Основы электротехники, том II, Госэнергоиздат. 1946.
2. Н. П. Гнусин, Диссертация, ЛТИ им. Ленсовета, Ленинград, 1953.
3. А. Н. Фрумкин, В. С. Богоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.

DYNAMIC METHOD OF CAPACITANCE MEASUREMENTS OF ELECTRODES AND ITS APPLICATION IN DETERMINATIONS OF THE ZERO CHARGE POTENTIAL

A. M. Sukhotin **and** ***K. M. Kartashova*** *(Leningrad)*

Summary

Two variants of the dynamic method of measuring the differential capacitance and polarization resistance of electrodes have been developed. One of them is useful for studying electrodes in relatively concentrated solutions and the other for weak solutions. The method permits determination of the $C - \varphi$ curve in a very short time, during which there is no significant shift in chemisorption equilibrium. The method may be used for studying electrodes coated with oxide and other adsorption films.

The validity of the dynamic method for determining zero charge potentials has been demonstrated on the example of the mercury electrode in a $3 \cdot 10^{-3}$ *N* KCl solution and of the steel electrode 1 X 25 in 10^{-3} *N* $HClO_4$.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 10

КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПРИМЕНЕНИЯ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ И БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

VIII. ОБРАЗОВАНИЕ И РАСХОДОВАНИЕ МЕТИЛОВОГО СПИРТА ПРИ ОКИСЛЕНИИ ПРОПИЛЕНА

В. Я. Ефремов, М. Б. Нейман и В. Н. Панфилов

В составе продуктов низкотемпературного окисления углеводородов эряду с окислами углерода и водой обнаруживаются промежуточные соединения, такие, как альдегиды, перекиси, кислоты и спирты. Выяснение опросов, связанных с образованием и расходованием этих соединений в роцессе окисления, имеет важное значение для суждения о механизме зследуемой реакции.

В ряде работ [1—3] было подробно изучено поведение альдегидов. Свеэния же о путях и скоростях превращения других промежуточных проуктов являются далеко не исчерпывающими. Так, например, до настоящего времени остается неясной роль спиртов. Для решения этого вопроса ами была проведена работа по исследованию поведения CH_3OH в реакии окисления пропилена.

В качестве метода исследования мы использовали кинетический метод оименения меченых атомов [4]. Для того чтобы выяснить, с какой скоостью образуется метиловый спирт, с какой скоростью и в какие продукı он расходуется в процессе окисления пропилена, опыты проводились небольшими добавками метилового спирта, меченного радиоуглеродом C^{14}.

Экспериментальная часть

Методика. Метиловый спирт при окислении пропилена впервые был наружен А. Ф. Луковниковым [2], но из-за отсутствия надежных медов он не был определен количественно. Для определения концентраий спиртов в сложных органических смесях мы применили метод изопного разбавления [5].

Так как спирт в наших опытах получался радиоактивным, то формула ія расчета его концентрации имеет вид:

$$x = \frac{a\beta}{\alpha - \beta}, \qquad (1)$$

е x — искомое количество спирта; a — количество добавляемого нераоактивного спирта; α и β — удельные активности спирта до и после ешения соответственно. Из смеси спирты выделялись при помощи 3,5-нитробензоилхлорида в виде эфиров 3,5-динитробензойной кислоты характерными температурами плавления, которые сравнительно легко деляются из сложной органической смеси. Из них нетрудно пригототь хорошие образцы для измерения радиоактивности.

Контрольные опыты, поставленные для проверки метода изотопного зббавления, показали, что в большинстве случаев ошибка в определении нцентрации метилового и этилового спиртов меньше 4—5%.

Концентрация формальдегида определялась полярографически. В качестве фона использовался 0,1 N LiOH. Для измерения удельной активности формальдегид выделялся в виде димедоновых производных [6].

Р е з у л ь т а т ы   э к с п е р и м е н т а. Опыты по окислению пропилена с добавками $C^{14}H_3OH$ проводились в статических условиях со

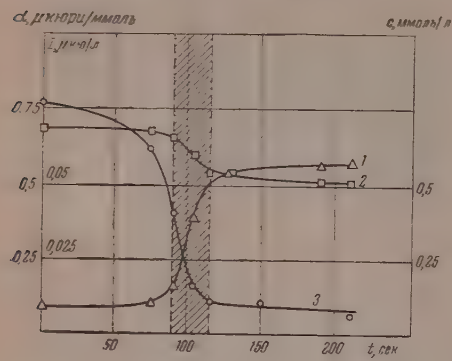


Рис. 1. Изменение: *1* — концентрации; *2* — общей активности; *3* — удельной активности метилового спирта. Заштрихованная область соответствует зоне холодных пламен

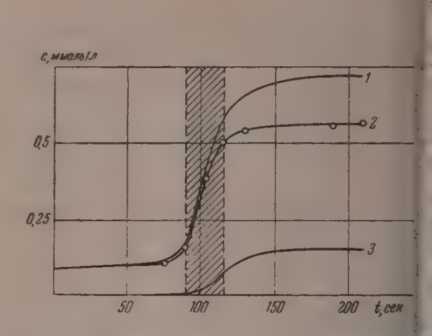


Рис. 2. Кинетика: *1* — образования без учета расходования; *2* — накопления; *3* — расходования метилового спирта

смесью 50% O_2: 46,82% C_3H_6; 1,33% $C^{14}H_3OH$; 1,59% CH_3CHO; 0,13% CO и 0,13% CO_2 при 315°C и начальном давлении 245 *мм* рт. ст. В этих условиях после периода индукции 1′30″ наблюдалось пять холодных пламен.

Изменение концентрации и удельной активности метилового спирта в ходе процесса представлено на рис. 1. Из него видно, что концентрация метилового спирта возрастает, а общая активность падает по ходу реакции. Это означает, что метиловый спирт не только образуется, но и расходуется. Об этом свидетельствует также наличие радиоактивного углерода в формальдегиде, CO и CO_2.

Зная, как изменяются концентрация и удельная активность метилового спирта, можно рассчитать скорости его образования и расходования. Известно [4], что

$$-\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\alpha w}{x}, \qquad (2)$$

где α — удельная активность метилового спирта, x — его концентрация, w — скорость его образования.

Количество метилового спирта, образующегося за время t со скоростью w (без учета расходования), равно

$$c = \int_0^t w\,dt. \qquad (3)$$

Подставляя значение w из уравнения (2) в (3), получаем

$$c = \int_{\alpha}^{\alpha_0} x\,d\ln\alpha. \qquad (4)$$

Построив кривую $x = f(\ln\alpha)$, графическим интегрированием находим c.

На рис. 2 представлены кинетические кривые образования метилового спирта, его накопления и расходования (последняя находится как разность количества образовавшегося спирта и количества экспериментально найденного).

Путем графического дифференцирования кривых *1* и *2* можно определить скорости образования и расходования метилового спирта при окислении пропилена. Найденные таким образом скорости графически представлены на рис. 3. Из графика видно, что образование и расходование идут наиболее интенсивно в зоне холодных пламен.

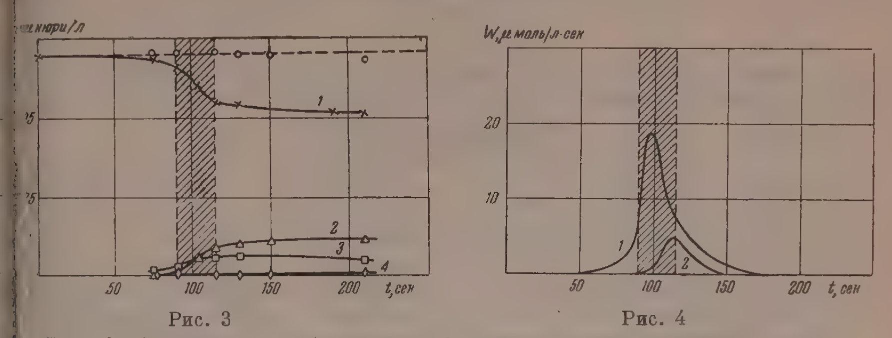


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Скорости: *1* — образования; *2* — расходования метилового спирта

Рис. 4. Изменение: *1* — общей активности метилового спирта; *2* — CO_2; *3* — формальдегида и *4* — CO. Точки на пунктирной кривой — результаты суммирования общих активностей указанных продуктов

Кроме формальдегида, CO и CO_2 нами было обнаружено, что муравьиная кислота также активна. Однако ее концентрация и удельная активность не были измерены. Из баланса радиоактивности (рис. 4) видно, что она не вносит существенного вклада в состав продуктов, образующихся из метилового спирта.

Обсуждение результатов

Как уже указывалось выше, выделенный нами из продуктов реакции формальдегид оказался активным. Это означает, что в исследуемой реакции по крайней мере часть формальдегида получается в результате окисления спирта. Совершенно очевидно, что это не единственный путь, так как кривая падения удельной активности метанола (см. рис. 5) на всем протяжении процесса лежит значительно выше кривой удельной активности H_2O [7].

Зная, как изменяется удельная активность метанола и формальдегида, можно оценить, насколько интенсивно по сравнению с другими возможными путями формальдегид образуется из спирта.

Решим сначала задачу в общем виде. Пусть промежуточный продукт x образуется сразу из нескольких предшественников $A_1, A_2, \ldots A_n$, один из которых, например A_1, меченый, по схеме:

$$\begin{array}{l} A_1^* \xrightarrow{w_1} \\ A_2 \xrightarrow{w_2} \\ \cdots \\ A_n \xrightarrow{w_n} \end{array} X \xrightarrow{w'} ,$$

где w_1, w_2 и т. д. — скорости соответствующих процессов. В этом случае суммарную скорость образования продукта x можно выразить формулой:

$$\sum w_i = \frac{\alpha w_1 - [x]\dfrac{d\beta}{dt}}{\beta}, \qquad (5)$$

где α — удельная активность предшественника A_1^*; β — удельная активность вещества x.

Когда удельная активность промежуточного продукта в ходе процесса уменьшается, т. е.

$$\frac{d\beta}{dt} < 0, \tag{6}$$

уравнение (5) можно переписать в виде неравенства:

$$\frac{w_1}{\sum w_i} < \frac{\beta}{\alpha}. \tag{7}$$

Полученный нами в общем виде результат можно применить к случаю скоростей образования формальдегида из метилового спирта w_{CH_3OH} и суммарной скорости его образования $\sum w_i$.

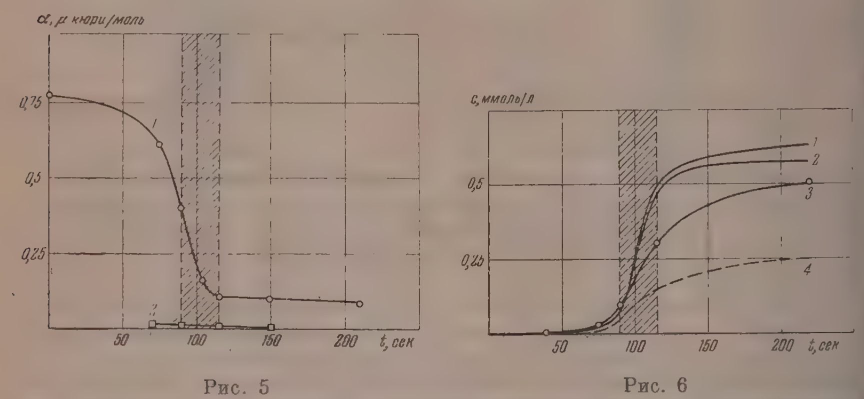


Рис. 5 Рис. 6

Рис. 5. Изменение: *1* — удельной активности метилового спирта и *2* — формальдегида

Рис. 6. Кинетика: *1* — образования метилового спирта; *2* — расходования ацетальдегида *; *3* — накопления CO_2 и *4* — образования CO_2 из карбонильной группы ацетальдегида

Так как удельная активность β_{CH_2O} падает, то справедливо неравенство вида (7):

$$\frac{w_{CH_3OH}}{\sum w_i} < \frac{\beta_{CH_2O}}{\alpha_{CH_3OH}}. \tag{8}$$

Подставив в формулу (8) численные значения удельных активностей формальдегида и метанола, можно оценить величину $\frac{w_{CH_3OH}}{\sum w_i}$. Результаты оценки приведены в таблице 1.

Таблица 1

Скорость образования формальдегида из метанола

Время отбора пробы, секунды	75	90	115	150
Скорость образования CH_2O из CH_3OH в % к общей скорости образования CH_2O	<2,3	<2,8	<10	<10

Из таблицы видно, что на всем протяжении реакции лишь незначительная часть формальдегида, по-видимому не более 5%, образуется из метанола. Основная масса CH_2O получается другими путями. Нам представляется, что наиболее вероятным источником формальдегида являются перекисные радикалы согласно схеме, предложенной в работе [8].

* Кривая расходования ацетальдегида из работы [3].

Для выяснения механизма окисления пропилена важно знать, из ких предшественников образуется метиловый спирт. Авторы работ 9] предположили, что CH_3OH образуется из ацетальдегида по схеме:

$$CH_3CHO + R\cdot \rightarrow CH_3CO\cdot + RH \qquad (9)$$

$$CH_3CO\cdot + O_2 \rightarrow CH_3C(=O)O-O\cdot \quad (10); \qquad CH_3C(=O)O-O\cdot \rightarrow CH_3O\cdot + CO_2 \qquad (11)$$

$$CH_3O\cdot + RH \rightarrow CH_3OH + R\cdot \qquad (12)$$

Из приведенной схемы видно, что если бы образование метилового спир- происходило лишь указанным путем, то количество CO_2, полученной из ›бонильной группы ацетальдегида, было бы равно количеству обра- ;авшегося спирта. Однако сравнение кинетики накопления двуокиси ерода и образования спирта (см. рис. 6) показывает, что количество)азовавшегося спирта значительно больше CO_2, полученной по всем воз- кным путям. Если же учесть, что количество CO_2, образовавшейся из ›бонильной группы ацетальдегида, составляет всего лишь около 50% 10] от общего количества двуокиси углерода, то совершенно очевид- что наряду с образованием метанола по вышеприведенной схеме име- место и другие пути образования метилового спирта.

Выводы

1. Определены скорости образования и расходования метилового спир- при окислении пропилена.
2. Установлено, что из метилового спирта получается не более 10% эмальдегида.

Академия наук СССР
Институт химической физики

Поступила
6.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

С. С. Поляк, В. Я. Штерн, Ж. физ. химии, 27, 341, 1953.
М. Б. Нейман, А. Ф. Луковников, Г. И. Феклисов, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1955.
М. Б. Нейман, В. Я. Ефремов, Н. К. Сердюк, А. Ф. Луковников, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 4, 408, 1956.
М. Б. Нейман, Ж. физ. химии, 28, 1235, 1954.
В. Я. Ефремов, М. Б. Нейман, В. Н. Панфилов, Труды комиссии по аналитической химии, 9, 361, 1958.
А. Ф. Луковников, Журн. аналит. химии, 2, 300, 1956.
М. Б. Нейман и А. Ф. Луковников, Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе. Изд. АН СССР, М., 1955.
В. Я. Штерн, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. Изд. АН СССР, М., 1955.
Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1955.
М. Б. Нейман, Н. К. Сердюк, Всесоюзная научно-техническая конференция по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке. Москва, 1958.

:INETIC METHOD OF TRACER ATOM IN STUDIES OF INVOLVED CHEMICAL AND BIOCHEMICAL PROCESSES

VIII. THE FORMATION AND CONSUMPTION OF METHYL ALCOHOL IN THE OXIDATION OF PROPYLENE

V. Ya. Efremov, M. B. Neiman and V. N. Panfilov (Moscow)

Summary

The rates of formation and of consumption of methyl alcohol during oxidation of pylene have been determined. It has been found that over 90% of the formalde- le are not formed from methyl alcohol.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 1

ВОССТАНОВЛЕНИЕ АНИОНА BrO_3^- НА РТУТНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

III. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК La^{3+} НА КИНЕТИКУ РАЗРЯДА BrO_3^- В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ БОЛЕЕ НИЗКОЙ ЗАРЯДНОСТИ

В. И. Зыков

При объяснении экспериментальных данных по полярографии BrO в присутствии одно- и двузарядных катионов [1, 2] было высказано пре положение о том, что в двойном слое имеет место равновесие образовани ионных ассоциаций:

$$x\,M^{z+} + y\,BrO_3^- \rightleftarrows [x\,M^{z+} \ldots y\,BrO_3^-]^{(zx-y)-}, \quad (1)$$

и что в процессе разряда принимают участие именно те анионы BrO_3^- которые входят в состав таких образований. При этом ожидалось, что пр переходе к более высокозарядным катионам, например, к катиону La^{3+} прочность ионных ассоциаций должна повышаться, и как следствие это температурный коэффициент $\varphi_{1/2}$, оставаясь положительным, долже возрасти. Экспериментальная проверка последнего при восстановлени бромат-аниона в небуферных растворах $LaCl_3$, однако, не может быть сд лана, так как поляризационная кривая в этом случае имеет аномальну форму — резкий скачок силы тока при достижении определенного поте циала, отличающегося заметным непостоянством и зависящего сложны образом от концентрации как BrO_3^-, так и La^{3+}, а также pH среды. На людающиеся небольшие температурные эффекты вследствие этого иск жаются не только количественно, но и качественно. Вместе с тем, вопр о прочности ионных ассоциаций и непосредственно связанный с ним в прос о взаимном влиянии частиц, входящих в состав таких образовани имеет общее значение и, особенно, для изучения кинетики электрохимиче ких процессов.

На возможность образования ионных ассоциаций и на существенную их ро в кинетике некоторых частных электродных реакций в литературе уже указыв лось [3—11]. До сих пор, однако, не существует единого мнения относительно эт роли. Так Я. Гейровский [3] считает, что ионные пары * образуются из восстанавл ваемой частицы и иона индифферентного электролита в объеме раствора. В целом т кая ионная ассоциация несет заряд, противоположный знаку заряда поверхнос электрода, и поэтому может легко подходить к последнему. Таким образом роль ионн ассоциации, по мнению Гейровского, сводится к облегчению переноса деполяризато в зону реакции. Такое представление встречает серьезные возражения и не подтве ждается экспериментально, хотя сам факт существования ионных ассоциаций в об ме раствора не вызывает сомнений. Прямые опыты, выполненные Холлеком [5, 10 по выяснению роли ионных ассоциаций в переносе ионов NO_3^- в объеме электролит показали, что нитрат-анион попадает на катод путем диффузии.

Принципиальное отличное соображение общего порядка было высказано Г. М. Фл рианович и А. Н. Фрумкиным [11], которые полагают, что «при достаточно высок заряде катионов наряду с общим повышением концентрации анионов в двойном сл возможно и образование ионных пар из адсорбированных катионов и анионов».

В настоящей работе предпринята попытка подойти к исследовани указанной проблемы путем изучения влияния добавок катионов более в сокой зарядности на кинетику восстановления BrO_3^- на фоне катион более низкой зарядности.

---

* Поскольку количественный состав «ионных пар» неизвестен, правильнее называть ионными ассоциациями.

Экспериментальная часть

Поляризационные кривые измерялись на полярографической установ- и по методике, описанной ранее [1], при 25±0,1° С. Характеристики иилляра следующие: длина l = 266 *мм*, период капания τ в 1,0 N KCl 1 φ = —0,6 V и давлении ртутного столба h_{Hg} = 300 *мм* равен 6,1 сек.; = 1,89 *мг/сек* при h_{Hg} = 300 *мм*. Потенциал ртутной капли измерялся юсительно нормального каломельного электрода.

Было изучено влияние добавок $LaCl_3$ на поляризационные кривые $)_3^-$ в 0,1; 1,0; 2,0; 4,0 N и насыщенном нейтральном и подкисленном рас- рах KCl; 0,1 и 1,0 N LiCl; 1,0 N $BaCl_2$ и в растворах $(C_2H_5)_4NBr$ и

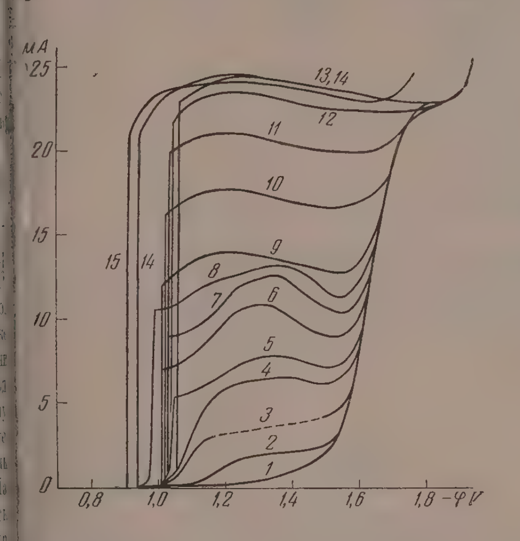


Рис. 1. Влияние добавок $LaCl_3$ на восстановление BrO_3^- на фоне 4,0 N KCl: *1*—4,0N KCl + 1,14·10^{-3} N $KBrO_3$; концентрация $LaCl_3$; *2*—6,5·10^{-5}; *3*—1,36·10^{-4}; *4*—2,84·10^{-4}; *5*—4,24·10^{-4}; *6*—6,96·10^{-4}; *7*—8,95·10^{-4}; *8*—1,15·10^{-3}; *9*—1,46·10^{-3}, *10*—2,06·10^{-3}; *11*—2,61·10^{-3}; *12*—3,03·10^{-3}; *13*—3,62·10^{-3}; *14*—4,92·10^{-3}; *15*—1,85·10^{-2} M

$I_9)_4NBr$ различных концентраций. Качественное влияние добавок $^+$ не зависит ни от природы, ни от заряда катионов перечисленных ктролитов. Влияние La^{3+} на поляризационные кривые BrO_3^- по- ıу будет рассмотрено подробно на примере явлений, наблюдаемых) N KCl.

Если к раствору фона, содержащему BrO_3^- (рис. 1, кривая *1*), прибав- › La^{3+}, то при некоторой определенной концентрации последнего, не- ько зависящей от природы и концентрации фона, первоначальная ıа BrO_3^- раздваивается: при значительно более положительных потен- ıах появляется новая волна (кривая *2*), которую в дальнейшем мы бу- обозначать волной I. Суммарная высота волн I и II (последняя рас- ожена при более отрицательных потенциалах, чем волна I) остается этом неизменной. По мере увеличения концентрации La^{3+} волна I астает (кривые *3*—*13*) до тех пор, пока она не достигнет по высоте ıу II (кривая *13*, ср. с кривой *1*). Дальнейшее увеличение концентрации уже не приводит к повышению волны I; поляризационная кривая ставляет одну волну (кривые *13*—*15*). Многочисленные опыты пока- , что высота волны I перестает зависеть от концентрации La^{3+} при вии $[La^{3+}] : [BrO_3^-] \approx 2$.

При условии $[La^{3+}] : [BrO_3^-] < 2$ высота волны I практически не чув- тельна к изменению концентрации BrO_3^-. Волна I при условии $[La^{3+}]$: $O_3^-] < 2$ по мере увеличения концентрации La^{3+} сначала сдвигается положительную сторону, а затем стабилизируется. Положение волны II этом остается практически неизменным. Увеличение концентрации $^-$ при этом условии приводит к сдвигу волны I в положительную сто-

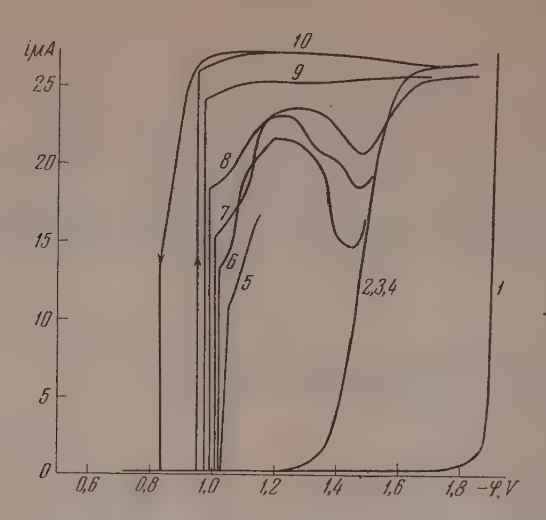


Рис. 2. Влияние добавок $LaCl_3$ на восстановление BrO^-_3 на фоне 1,0 *N* $BaCl_2$: *1* —фон; *2* — фон + + 10^{-3} *N* $KBrO_3$; концентрация $LaCl_3$; *3*—10^{-5}; *4*—1,5 $\cdot 10^{-4}$; *5*—4,5 $\cdot 10^{-4}$; *6*—9,2 $\cdot 10^{-4}$; *7*—1,3 $\cdot 10^{-3}$; *8*—2,27 $\cdot 10^{-3}$; *9*—4,18 $\cdot 10^{-3}$; *10*—9,88 $\cdot 10^{-3}$ *M*

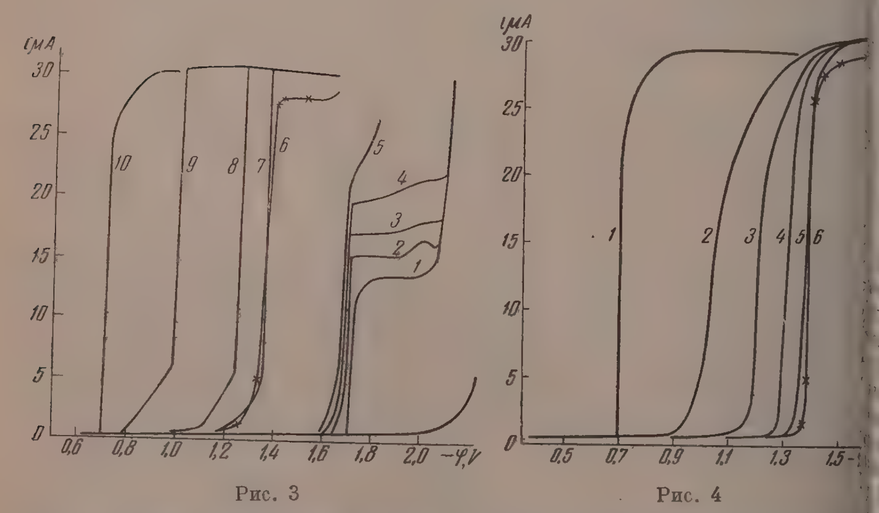


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Влияние концентрации $(C_2H_5)_4N^+$ и добавок $LaCl_3$ на восстановление Br на фоне $(C_2H_5)_4NBr$. Состав раствора: *1*—0,625 *N* $(C_2H_5)_4NBr$ + 10^{-3} *N* $KBrO_3$ + 2,5 $\cdot 10^{-4}$; *2*—+5,0 $\cdot 10^{-4}$; *3*—+ 9,34 $\cdot 10^{-4}$; *4*—+ 1,88 $\cdot 10^{-3}$; *5*—5,19 $\cdot 10^{-3}$ *M* La(*6*—0,118 *N* $(C_2H_5)_4NBr$ + 1,16 $\cdot 10^{-3}$ *N* $KBrO_3$ + 3,2 $\cdot 10^{-2}$ *M* LaCl; *7*—1,28 $\cdot 10^{-3}$ $KBrO_3$ + 1,28 $\cdot 10^{-2}$ *M* $LaCl_3$ + 1,27 $\cdot 10^{-1}$ *N* $(C_2H_5)_4NBr$; *8*—+ 4,7 $\cdot 10^{-2}$; *9*—8 $\cdot 10^{-3}$; *10*—0,0[illegible] $(C_2H_5)_4NBr$

Рис. 4. Влияние концентрации $(C_4H_9)_4NBr$ на восстановление BrO^-_3 в присутст $LaCl_3$: *1*—1,28 $\cdot 10^{-2}$ *M* $LaCl_3$ + 1,2 $\cdot 10^{-3}$ *N* $KBrO_3$; концентрация $(C_4H_9)_4NBr$; 4 $\cdot 10^{-4}$; *3*—8 $\cdot 10^{-4}$; *4*—1,56 $\cdot 10^{-3}$; *5*—3,43 $\cdot 10^{-3}$; *6*—3,97 $\cdot 10^{-2}$ *M* $LaCl_3$ + 1,1 $\cdot 10^{-}$ $KBrO_3$ + 3,34 $\cdot 10^{-3}$ $N(C_4H_9)_4NBr$

ну. При условии же $[La^{3+}] : [BrO^-_2] > 2$ увеличение концентрации $^{3+}$ вызывает заметный сдвиг волны в положительную сторону.

Аналогичные явления наблюдаются также при разряде BrO^-_3 на фоне aCl_2 в присутствии добавок La^{3+}, что иллюстрируется рис. 2.

В не очень широких пределах концентраций La^{3+} порядка 10^{-4}—10^{-3} предельный ток волны I измерить трудно из-за очень сильного колеба-я силы тока, которое проявляется в тем большей степени, чем более збавлен фон. В насыщенном растворе KCl это явление отсутствует.

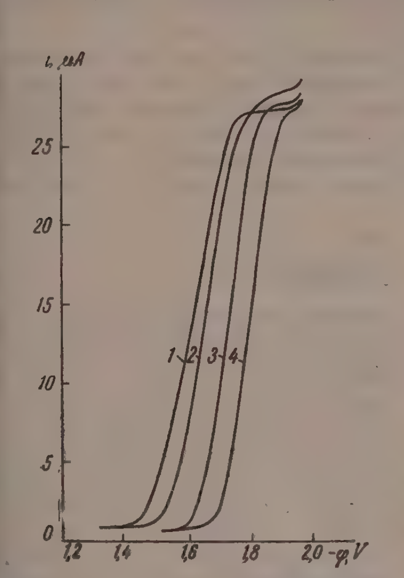


Рис. 5. Влияние концентрации $(C_2H_5)_4NBr$ на восстановление BrO^-_3 в присутствии $BaCl_2$: *1*—0,1 *M* $BaCl_2$ + $1,25 \cdot 10^{-3}$ *N* $KBrO_3$; концентрация $(C_2H_5)_4NBr$; *2*—$8,5 \cdot 10^{-3}$; *3*—$4,62 \cdot 10^{-2}$; *4*—$1,27 \cdot 10^{-1}$ *N*

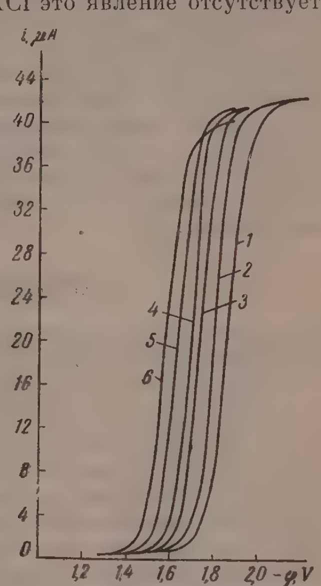


Рис. 6. Влияние добавок $BaCl_2$ на восстановление BrO^-_3 в присутствии 0,1 *N* LiCl : *1* — фон + $2,1 \cdot 10^{-3}$ *N* $KBrO_3$; концентрация $BaCl_2$; *2*—$2,0 \cdot 10^{-4}$; *3*—$5,7 \cdot 10^{-4}$; *4*—$1,29 \cdot 10^{-3}$; *5*—$4,74 \cdot 10^{-3}$; *6*—$1,91 \cdot 10^{-2}$ *M*

На фоне $(C_2H_5)_4NBr$ и $(C_4H_9)_4NBr$ волна BrO_3^- в отсутствие La^{3+} вообще не обнаруживается. Если, однако, к раствору $(C_2H_5)_4NBr$, содержащему O^-_3, прибавлять La^{3+}, то появляется отчетливая волна BrO_3^-, высота торой также зависит от концентрации La^{3+}, как в вышеописанном слу- (кривые *1*—*5* рис. 3). Характерно в этом случае то, что потенциал ачка силы тока существенно зависит от концентрации фона, сдвигаясь положительную сторону при разбавлении последнего. Так, например, и изменении концентрации $(C_2H_5)_4NBr$ от 0,625 до 0,0085 *N* потенциал ачка силы тока изменяется приблизительно на 0,7 V (ср. кривые *1* и *9* с. 3). Еще больший эффект торможения наблюдается в присутствии катиона $(C_4H_9)_4N^+$, что иллюстрируется рис. 4. В обоих случаях зависимость ещения потенциала от концентрации органического катиона имеет площадку насыщения. Торможение процесса указанными поверхностно-активными катионами не обязано присутствию в растворе именно La^{3+}, оно еет место также при восстановлении BrO_3^- на фоне $BaCl_2$ (рис. 5), хотя ачительно в меньшей степени. На фоне катионов щелочных и щелочноельных металлов влияние концентрации фона на потенциал скачка ы тока в присутствии катиона La^{3+} практически не наблюдается. При еходе от однозарядных катионов фона к двузарядным потенциал разда BrO_3^- в присутствии La^{3+} также остается неизменным (ср. рис. 1 и

2), тогда как при отсутствии La^{3+} подобный переход приводит к смещению волны примерно на 0,3 V.

Своеобразной особенностью восстановления $BrO^-{}_3$ в присутствии добавок La^{3+} является наличие петли гистерезиса, т. е. несовпадение потенциала скачкообразного возрастания силы тока с потенциалом его спада. Это явление описывается также в работах других авторов [5, 12] и наблюдается при восстановлении JO_3^- и NO_3^- [12, 13]. Опыт показывает, что скачок силы тока и петля гистерезиса являются результатом накопления в приэлектродном пространстве продуктов реакции, ускоряющих ее, а именно — ионов OH^-.

Влияние добавок $BaCl_2$ на восстановление BrO_3^- на фоне LiCl иллюстрируется рис. 6. Увеличение концентрации Ba^{2+} в растворе приводит лишь к смещению волны в положительную сторону; зависимость $i_{пр}$ от концентрации Ba^{2+}, а также скачки тока и петли гистерезиса не наблюдаются. Из этого следует, что механизм влияния двузарядного катиона Ba^{2+} на кинетику разряда $BrO^-{}_3$ существенным образом отличен от механизма влияния катионов La^{3+-}.

Обсуждение результатов

Приведенные экспериментальные данные могут быть объяснены при предположении, что волна I обусловлена разрядом анионов BrO_3^-, входящих в состав ионных ассоциаций типа $[x\,La^{3+}\ldots y\,BrO_3^-]^{(3x-y)+}$ или $[x\,La^{3+}\ldots y\,BrO_3^-\ldots z\,OH^-]^{(3x-y-z)+}$, образующихся в двойном электрическом слое; наиболее вероятно, что $x = y = z = 1$. Механизм влияния катионов La^{3+} может быть описан, исходя из представлений о дискретном распределении поля в двойном слое вдоль поверхности электрода, следующим образом. При прибавлении к раствору одно- или двузарядного индифферентного электролита, содержащему BrO_3^-, катиона La^{3+}, последний адсорбируется на поверхности катода, изменяя строение двойного слоя и распределение поля вдоль его поверхности. В некоторой локализованной области вблизи адсорбированного катиона La^{3+} ψ_1-потенциал имеет положительное значение, где, следовательно, созданы благоприятные условия для подхода аниона BrO_3^- к поверхности электрода. Приблизившись к ней, бромат-анион попадает в сильное электрическое поле катиона La^{3+} и образует с ним ионную ассоциацию. Если бы роль адсорбированных катионов La^{3+} сводилась лишь к увеличению поверхностной концентрации ионных ассоциаций благодаря сдвигу среднего значения ψ_1-потенциала в положительную сторону, то эффект при прибавлении La^{3+} проявлялся бы лишь в виде сдвига первоначальной волны в положительную сторону при неизменном $i_{пр}$. Такой случай имеет место при разряде $BrO^-{}_3$ на фоне однозарядных катионов в присутствии добавок Ba^{2+} (рис. 6). Влияние же La^{3+} проявляется, по-видимому, двояко. С одной стороны, облегчается подход аниона BrO_3^-, а с другой — своим сильным полем катион La^{3} активирует бромат-анион, входящий в состав ионной ассоциации настолько, что появляется возможность разряда его при значительно менее отрицательном потенциале. В результате такого взаимодействия частиц, составляющих ионную ассоциацию, первоначальная волна раздваивается: волна I соответствует разряду ионных ассоциаций типа $[xLa^{3+}\ldots$ $\ldots yBrO^-{}_3]^{3(x-y)+}$, а волна II — разряду ионных ассоциаций типа $[xM^{z+}\ldots$ $\ldots yBrO_3^-]^{(zx-y)+}$, где M^{z+}—катион фона. Суммарная высота волн I и II остается при этом неизменной, так как $i_{пр}$ волн I определяется концентрацией La^{3+}, а волн II — предельной диффузией BrO_3^-. Такое утверждение, разумеется, предполагает, что между адсорбированными катионами La^{3} и катионами, находящимися в приэлектродном слое, существует равновесие

$$[La^{3+}]_0 \rightleftarrows [La^{3+}]_{адс}, \qquad (2$$

ещающееся влево при возрастании аналитической концентрации La^{3+} растворе. Кроме того, необходимо также допущение, что в двойном слое ществует равновесие:

$$x\,La^{3+} + y\,BrO_3^- \rightleftarrows [x\,La^{3+} \ldots y\,BrO_3^-]^{(3x-y)+}. \qquad (3)$$

оявление при определенной концентрации La^{3+} волн I, начинающихся ачком силы тока, свидетельствует, по-видимому, о существовании которой пороговой области значений pH в приэлектродном пространст-, за которой процесс разряда BrO_3^- протекает по различным механизмам. связи с указанным ранее каталитическим действием ионов OH^- наиболее роятно предположение, согласно которому волнам I, начинающимся ачком тока, соответствует разряд анионов BrO_3^-, входящих в состав бо-е сложных ионных ассоциаций, именно, типа $[xLa^{3+} \ldots y\,BrO_3^- \ldots zOH^-]^{(3x-y-z)+}$. С развиваемой точки ения становятся понятными также тальные экспериментальные факты, к-то: практическая независимость ложения волны I по оси потенциа-в от зарядности, природы и концен-ации фона (за исключением четвер-чных аммониевых солей), и, наобо-т, зависимость ее от концентрации $^{3+}$, особенно при условии $[La^{3+}] : [BrO_3^-] > 2$ и другие. Исходя из ска-нного, очевидно, что любое изме-ние в системе, ведущее к измене-ю равновесной концентрации адсор-рованных катионов La^{3+}, должно иводить при условии $[La^{3+}] : [BrO_3^-] < 2$ к изменению $i_{пр}$ волн I и сравнительно небольшом измене-и потенциала скачка силы тока, а и условии $[La^{3+}] : [BrO_3^-] > 2$ к из-нению потенциала скачка при неиз-нном $i_{пр}$. Это полностью подтверж-ется опытами с добавками щелочи и условии $[La^{3+}] : [BrO_3^-] > 2$ и опы-ми с добавками SO_4^{2-} при восстановлении BrO_3^- на фоне 0,063 *M* $LaCl_3$ (с. 7).

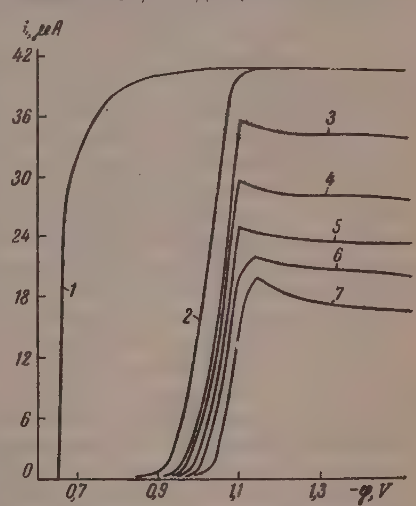


Рис. 7. Влияние добавок Na_2SO_4 на восстановление BrO_3^- на фоне 0,063 *M* $LaCl_3$; $[BrO_3^-] = 1{,}96 \cdot 10^{-3}$ *N*. *1* — без добавки; концентрация Na_2SO_4: *2* — $9{,}61 \cdot 10^{-3}$; *3* — $1{,}88 \cdot 10^{-2}$; *4* — $2{,}8 \cdot 10^{-2}$; *5* — $3{,}63 \cdot 10^{-2}$; *6* — $4{,}46 \cdot 10^{-2}$; *7* — $6{,}03 \cdot 10^{-2}$ *M*

В первом случае наблюдаемое снижение волны I обусловлено вы-ением La^{3+} в осадок, которое, согласно нашим потенциометрическим ерениям и данным других авторов [12—17], соответствует pH=7,8. Во ром случае аналитическая концентрация адсорбированных катионов $^{3+}$, возможно, остается неизменной, но эффективная концентрация их, агодаря экранирующему действию сульфат-аниона, по мере возраста-я концентрации последних, падает. Как и следовало ожидать, неболь-е количества добавок SO_4^{2-} сперва сдвигают волну в отрицательную рону (условие $[La^{3+}] : [BrO_3^-] > 2$); дальнейшее же увеличение кон-трации SO_4^{2-} приводит к уменьшению $i_{пр}$ при незначительном смеще-и волны в отрицательную сторону (условие $[La^{3+}] : [BrO_3^-] < 2$). Неза-имость $i_{пр}$ волн I от концентрации BrO_3^- указывает на постоянство тава ионных ассоциаций в довольно широком интервале изменения кон-траций, составляющих ионную ассоциацию частиц.

Существенный интерес представляют данные по влиянию катионов $H_5)_4N^+$ и $(C_4H_9)_4N^+$. Из литературы известно, что адсорбция катионов рудняет разряд положительно заряженных частиц и, наоборот, уско-

ряет процесс разряда анионов. Такое действие оказывают как неорганические [18, 19], так и поверхностно-активные органические катионы. Например, $(C_4H_9)_4N^+$ повышает перенапряжение выделения водорода [20], но сильно ускоряет разряд анионов феррицианида [21], $[Hg(CN)_4]^{2-}$ [22] и $S_2O_8^{2-}$ [23]. Результаты предыдущих и настоящей работы также показывают, что катионы ускоряют процесс восстановления анионов. Поэтому описанное выше тормозящее влияние катионов $(C_2H_5)_4N^+$ и $(C_4H_9)_4N^+$ на разряд BrO_3^-, казалось бы, противоречит накопленному экспериментальному материалу. Это, однако, не так. Тормозящее действие указанных катионов в нашем случае объясняется именно тем, что в разряде участвуют ионные ассоциации. Поверхностно-активные катионы $(C_2H_5)_4N^+$ или $(C_4H_9)_4N^+$, адсорбируясь на поверхности катода, сдвигают ψ_1-потенциал в положительную сторону и тем самым затрудняют адсорбцию La^{3+}, а следовательно, и уменьшают концентрацию ионных ассоциаций в двойном слое. Чем больше концентрация $(C_2H_5)_4N^+$ или $(C_4H_9)_4N^+$ в растворе, тем меньше поверхностная концентрация ионных ассоциаций при данном потенциале, тем в большей степени волна сдвинута в отрицательную сторону. На адсорбционный характер действия $(C_2H_5)_4N^+$ и $(C_4H_9)_4N^+$ указывает наличие площадки насыщения на графике $\Delta\varphi$, $C_{доб}$. Поскольку в присутствии La^{3+} сдвиг ψ_1-потенциала значительно больше, чем в присутствии Ba^{2+}, эффективность тормозящего действия одного и того же органического катиона должна быть в первом случае также большей. Различная же эффективность влияния $(C_2H_5)_4N^+$ и $(C_4H_9)_4N^+$ объясняется, очевидно, адсорбционными свойствами последних.

Таким образом все наблюдаемые на опыте явления могут быть объяснены при предположении об участии в реакции ионных ассоциаций. В настоящее время мы не располагаем достаточным экспериментальным материалом, позволяющим сделать окончательные выводы относительно механизма активации в случае высокозарядного катиона La^{3+}. Наиболее вероятным представляется деформация разряжающейся частицы сильным полем катиона, следствием чего является ослабление в ней связей. Возможно также, что облегчение процесса обязано наиболее энергетически выгодному расположению в двойном слое частиц, составляющих ионную ассоциацию.

Пользуясь случаем, выражаю глубокую благодарность акад. А. Н. Фрумкину, а также С. И. Жданову за ценные советы при обсуждении данной работы.

Выводы

1. Изучено влияние добавок катионов более высокой зарядности на кинетику восстановления BrO_3^- на фоне катионов более низкой зарядности.

2. Наблюдаемые на опыте явления объяснены, исходя из представлений о дискретном распределении поля вдоль поверхности электрода и при предположении, что в разряде участвуют именно те анионы BrO_3^-, которые входят в состав ионных ассоциаций. При этом адсорбированному на поверхности катода катиону La^{3+} приписывается двойная роль: во-первых, облегчение образования ионных ассоциаций в двойном слое (влияние через ψ_1-потенциал), во-вторых, активация разряжающейся частицы. Высказано соображение относительно механизма активации.

3. Предполагается, что состав ионных ассоциаций зависит от pH в приэлектродном слое; при некотором значении последнего реакция восстановления BrO_3^- становится автокаталитической, ускоряющейся ионами OH^- в присутствии La^{3+}.

4. Разобран механизм тормозящего действия органических катионов $(C_2H_5)_4N^+$ и $(C_4H_9)_4N^+$.

Поступила
7.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

. В. И. Зыков, С. И. Жданов, Ж. физ. химии, 32, 644, 1958.
. В. И. Зыков, С. И. Жданов, Ж. физ. химии, 32, 791, 1958.
. J. Heyrovsky, Actualités scientifiques et industr., 90, Paris, 1934.
. M. Tokuoka, J. Ruzicka, Coll. czech. chem. comm., 6, 339, 1934.
. J. Masek, Chem. Risty, 46, 683, 200, 1952.
. A. Rilich, Coll. czech. chem. comm., 7, 288, 1935.
. E. Orlemann, J. Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc., 64, 1970, 1942.
. А. Н. Фрумкин, С. И. Жданов, Докл. АН СССР, 92, 629, 1953.
. L. Holleck, Z. phys. Chem., 194, 140, 1944.
. L. Holleck, Z. Elektrochem., 49, 400, 1943.
. Г. М. Флорианович, А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 29, 1827, 1955.
. С. И. Жданов, Диссертация, ИФХ АН СССР, 1954.
. J. M. Kolthoff, W. E. Harris, G. Matsuyama, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1782, 1944.
. Bowles, Partridge, Industr. Eng. Chem. Anal. Ed., 9, 124, 1937.
. T. Moeller, N. Vogel, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4481, 1951.
. T. Moeller, H. E. Kremers, J. Phys. Chem., 48, 395, 1944.
. E. J. Wherlwright, F. H. Spedding, G. Schwarzenbach, J. Amer. Chem. Soc., 75, 4196, 1953.
. В. В. Михайлов, Успехи химии, 20, 194, 1951.
. Р. М. Васенин, С. В. Горбачев, Ж. физ. химии, 28, 2156, 1954.
. Е. П. Андреева, Ж. физ. химии, 29, 699, 1955.
. Л. А. Фокина, Дипломная работа, Хим. фак. МГУ, 1957.
. J. Siekierski, Roszni. chem. 30, 1083, 1956.
. Н. В. Николаева-Федорович, Б. Б. Дамаскин, Тр. Совещания по вопросам влияния поверхностно-активных веществ на электроосаждение металлов, Вильнюс, 1957, стр. 33; А. Н. Фрумкин, Тр. 4-го совещания по электрохимии (в печати).

REDUCTION OF THE BrO_3^- ANION ON THE DROPPING MERCURY ELECTRODE. III

V. I. Zykov (*Moscow*)

Summary

Based on experimental data on the effect of higher charge cations on the reduction ...netics of BrO_3^-, with lower charge cations as supporting electrolyte, it has been sugges...d that in the discharge anions participate that are constituents of ionic associations, ...e part played by the cation adsorbed on the cathode surface being, firstly, facilitating ...e formation of ionic associations in the electrical double layer (effect through the ψ_1 ...otential) and, secondly, activation of the discharging particle. Depending upon the charge ... the cation one or the other side of this dual effect may predominate. In case of BrO_3^- ...scharge in the presence of La^{3+} with univalent cations as supporting electrolyte, the ...fluence of the La^{3+} cation is manifested chiefly in the activation process, whereas in ...e presence of Ba^{2+} it is manifested in an increase in surface concentration of ionic asso...ations, activation of BrO_3^- by Ba^{2+} being insignificant. An assumption has been ad...anced regarding the mechanism of activation. The composition of the ionic associations ...hould depend upon the pH in the pre-electrode layer. The mechanism of the retarding ...fect of the organic cations $(C_2H_5)_4N^+$ and $(C_4H_9)_4N^+$ has been examined.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 10

К ИЗУЧЕНИЮ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ДИССОЦИАЦИИ И ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСПЛАВАХ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ВЯЗКОСТИ

В. М. Глазов и В. Н. Вигдорович

Детальное изучение процессов, протекающих при синтезе и разложении интерметаллических соединений, помимо известного теоретического интереса, имеет также большое практическое значение, так как при этом становится возможным выяснение многих важных особенностей химических процессов и более глубокое понимание механизма взаимодействия веществ. Методы исследования кинетики химических реакций, протекающих в растворах, в настоящее время хорошо известны и широко используются при изучении самых разнообразных реакций. Однако аналогичные исследования в расплавах интерметаллических соединений затруднены, поскольку в большинстве случаев нет возможности химическим путем определить концентрации взаимодействующих веществ в процессе протекания реакции между ними. По этой причине реакции образования и диссоциации интерметаллических соединений до настоящего времени совершенно не исследовались. Между тем для этих целей с успехом может быть использован метод измерения вязкости расплава.

Впервые исследование кинетики медленно текущих реакций образования интерметаллических соединений было проведено в работе [1]. Настоящая работа имеет целью показать возможность исследования кинетики химических реакций 1, 2, 3 и n-го порядка методом вязкости, не имея при этом в виду химических реакций, протекающих в растворах.

Некоторые теоретические предпосылки. Как известно, вязкость, являясь структурно-чувствительной характеристикой, изменяется при изменении размеров и формы структурных единиц, составляющих данную жидкость* [2]. В связи с этим, очевидно, что с течением времени по мере диссоциации или образования химического соединения вязкость расплава должна изменяться в соответствующем направлении, а по окончании реакции — оставаться постоянной. Связав вязкость с концентрацией химического соединения или других реагирующих веществ в расплаве, представляется возможным при помощи этого метода изучать процесс течения реакции во времени.

В 1887 г. Аррениусом была предложена формула для двойных жидких растворов:

$$\lg \eta = x \lg \eta + (1 - x) \lg \eta_2, \qquad (1)$$

где x — объемная доля одного из компонентов.

Аррениус показал, что эта формула довольно хорошо соответствует опытным данным в сравнительно узком интервале концентраций (до 0,1 объемной доли одного из компонентов) [3].

Впоследствии Кендэлл и Монроэ [4], придав x в уравнении Аррениуса (1) значение мольной концентрации одного из компонентов, обследовали несколько десятков

---

* Под этим понимаются структурные изменения, касающиеся перемен в структуре ближнего порядка жидкости, в ассоциации и диссоциации молекул и атомов и других явлений, которые обычно не связаны с появлением межфазовых поверхностей раздела, переводящих систему из гомогенного в гетерогенное состояние.

ойных жидких систем и нашли, что в этом случае получается лучшее соответствие ежду расчетными и экспериментальными данными, однако полного совпадения о всем интервале концентраций обнаружено не было.

Позднее Кендэллом и Райтом [5] было обнаружено очень хорошее совпадение пытных и рассчитанных величин (максимальное отклонение 0,2%) для системы фетол — дифениловый эфир в пределах значений x от 0 до 1.

Д. А. Поспеховым [6] была произведена обработка данных по вязкости, полученых в работах [7, 8], и показано, что в системах 1,1,2,2-тетрахлорэтан — ацетофенон, цетон — четыреххлористый углерод и этилацетат — диэтилсукцинат аддитивность огарифма вязкости соблюдается с очень большой точностью.

Среди жидкостей наиболее простым строением отличаются металлиеские расплавы. Поэтому можно полагать, что аддитивность логарифма зкости в случае последних будет выполняться с еще большей точностью, вязкость расплава интерметаллического соединения по мере течения еакции изменяется таким образом, что с достаточной точностью соблюается аддитивность логарифма вязкости. Это позволяет использовать зкость в качестве критерия концентрации химического соединения в асплаве.

В данном случае, очевидно, будут использоваться значения вязкости начале и конце исследуемой реакции, причем, полагая логарифм каждого этих значений аддитивным от логарифмов вязкости веществ, вступаюих и полученных в результате реакции в отдельности ($\lg\eta = \sum\limits_{1}^{i} x_i \lg\eta_i$), асплав можно рассматривать как квазибинарную систему и использоать для расчетов уравнение (1). Тогда текущая вязкость определится з следующего уравнения:

$$\lg \eta = c_{\text{н}} \lg \eta_{\text{н}} + (1 - c_{\text{н}}) \lg \eta_{\text{к}}, \tag{2}$$

е η — вязкость системы, изменяющаяся в процессе изучаемой химичеой реакции, $c_{\text{н}}$ и $c_{\text{к}}$ — «мольные» доли начальных и конечных продукв реакции, $\eta_{\text{н}}$ и $\eta_{\text{к}}$ — вязкости расплавов исходных и конечных веществ, ринимающих участие в реакции.

Отсюда можно определить «мольные» доли начальных и конечных родуктов реакции:

$$c_{\text{н}} = \frac{\lg \eta_{\text{к}} - \lg \eta}{\lg \eta_{\text{к}} - \lg \eta_{\text{н}}}, \tag{3}$$

$$c_{\text{к}} = \frac{\lg \eta_{\text{н}} - \lg \eta}{\lg \eta_{\text{н}} - \lg \eta_{\text{к}}}. \tag{4}$$

алее, если для простоты принять в качестве допущения *, что стехиотрические коэффициенты реагирующих веществ в уравнении химичеой реакции одинаковы, то определение мольной доли каждого из реарующих веществ не встречает затруднения. При этом мольные доли дельных веществ составляют равные части от $c_{\text{н}}$ и $c_{\text{к}}$, обратно пропорионалльные числу взаимодействующих веществ.

Реакции первого порядка. В общем виде реакция первого рядка может быть представлена, например, в виде уравнения

$$AB \rightarrow A + B. \tag{I}$$

Реакция протекает в гомогенном расплаве необратимо. Тогда к ней жно применить уравнение гомогенной кинетики.

---

* Допущение принимается для упрощения, поскольку более общий случай прицит к более громоздким уравнениям, не являющимся принципиально отличными.

Для реакции первого порядка имеем

$$k = \frac{2{,}303}{\tau} \lg \frac{c}{c_0}, \quad (5)$$

где k — константа скорости реакции, c и c_0 — текущая и начальная концентрация. Поскольку c задается уравнением (3), а $c_0 = 1$, то получаем

$$k = \frac{2{,}303}{\tau} \lg \frac{\lg \eta_к - \lg \eta_н}{\lg \eta_к - \lg \eta}, \quad (6)$$

откуда видно, что признаком реакций первого порядка может служить линейность функции

$$\lg \lg \eta = f(\tau). \quad (7)$$

Реакции второго порядка. Реакцию второго порядка схематически можно изобразить следующим образом:

$$A + B \rightarrow AB, \quad (II)$$

что соответствует обычным реакциям образования соединений. Для реакций второго порядка имеем

$$k = \frac{1}{\tau}\left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}\right). \quad (8)$$

Так как

$$c = \frac{1}{2} \frac{\lg \eta_к - \lg \eta}{\lg \eta_к - \lg \eta_н} \quad (9)$$

и

$$c_0 = \frac{1}{2},$$

то получаем

$$k = \frac{2}{\tau} \frac{\lg \eta - \lg \eta_н}{\lg \eta_k - \lg \eta}. \quad (10)$$

Признаком реакций второго порядка, изучаемых методом вязкости, может служить линейность функции

$$\frac{a}{b - \lg \eta} = f(\tau), \quad (11)$$

где a и b — любые постоянные величины.

Реакции третьего порядка. Схематически реакцию третьего порядка можно представить в виде:

$$A + B + C \rightarrow ABC. \quad (III)$$

Возможны и другие схемы протекания таких реакций, однако принципиального значения это обстоятельство не имеет. Для реакций третьего порядка имеем

$$k = \frac{1}{\tau}\left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2}\right). \quad (12)$$

Учитывая, что

$$c = \frac{1}{3} \frac{\lg \eta_к - \lg \eta}{\lg \eta_к - \lg \eta_н} \quad (13)$$

$$c_0 = \frac{1}{3},$$

лучаем

$$k = \frac{9}{2\tau}\left[\left(\frac{\lg\eta_к - \lg\eta_н}{\lg\eta_к - \lg\eta}\right)^2 - 1\right]. \tag{14}$$

этом случае признаком реакции третьего порядка, выраженным через ιеренные значения вязкости, может служить линейность функции

$$\frac{a}{b - \lg^2\eta} = f(\tau). \tag{15}$$

Общая форма написания уравнений при n-ом поряд- Анализируя полученные закономерности в изменении формы напи- ия уравнений по мере возрастания порядка реакций, для реакции n-го рядка имеем

$$c = \frac{1}{n}\,\frac{\lg\eta_к - \lg\eta}{\lg\eta_к - \lg\eta_н} \tag{16}$$

$$k = \frac{1}{\tau}\,\frac{n^{n-1}}{n-1}\left[\left(\frac{\lg\eta_к - \lg\eta_н}{\lg\eta_к - \lg\eta}\right)^{n-1}\right]. \tag{17}$$

уда следует, что критерием для определения порядка реакции слу- т линейность функции:

$$\frac{a}{b - (\lg\eta)^{n-1}} = f(\tau). \tag{18}$$

Полученные соотношения являются принципиально правильными в менении к исследованию реакций, протекающих в гомогенных систе- . и являющихся необратимыми. Экспериментальное изучение реакций одом вязкости выдвигает в качестве основного требования относитель медленное протекание исследуемой реакции.

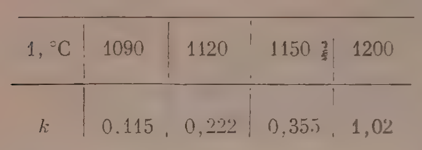
Возможность использования метода вязкости для изучения кинетики кций, протекающих в расплавах интерметаллических соединений, была перпментально проверена на примере реакции образования антимонида оминия. Была исследована вязкость при 1090, 1120, 1150 и 1200° С в исимости от времени. Обработка полученных данных при помощи урав- ий (7), (11) и (15) показывает, что лучше всего полученные эксперимен- ьные данные удовлетворяют линейному закону (11). На основании х данных сделано заключение, что реакция образования антимонида оминия является реакцией второго порядка и может быть записана сле- ющим образом:

$$Al + Sb \rightleftarrows AlSb,$$

соответствует схеме (II).

Расчет по формуле (9) зависимостей концентрации алюминия от време- для четырех указанных выше температур и анализ полученных данных помощи обычных критериев для определения порядка реакции пока- , что лучше всего линейный закон удовлетворяется в случае построения исимости обратной концентрации алюминия от времени, что подтвер- ает сделанный вывод о порядке разбираемой реакции. Тот факт, что экс- иментально найденный порядок реакции и предполагаемая молеку- ность ее совпадают, свидетельствует о правильности сделанных пред- ылок при выводе основных уравнений.

При помощи уравнения (10) произведен расчет констант скорости реак- ции для четырех температур (таблица). Представление полученны данных в полулогарифмических координатах показывает, что зависи- мость логарифма константы скорости реакции от обратной температуры удовлетворяет известному уравне- нию Аррениуса:



t, °C	1090	1120	1150	1200
k	0,115	0,222	0,355	1,02

$$\lg k = \frac{A}{T} + B.$$

Определенная отсюда энергия акти- вации реакции образования антимо- нида алюминия оказалась равной 91 500±200 *кал/моль*.

В заключение следует указать, что метод вязкости можно использоват не только для изучения реакций, протекающих в расплавах интерметалли- ческих соединений, но также и в иных системах (например, в расплава солей), однако всякий раз необходимо оценить справедливость уравне- ния (2) в применении к рассматриваемой системе.

Выводы

1. Для исследования кинетики химических процессов синтеза и разло- жения интерметаллических соединений предложен метод измерения вя- кости расплава. Этому методу дано теоретическое обоснование, и указан связь концентраций реагирующих веществ с величиной вязкости ра- плава.

2. Для иллюстрации развиваемых положений в качестве примера пр- ведено экспериментальное изучение реакции образования антимони алюминия.

Академия наук СССР
Институт металлургии им. А. А. Байкова
Институт цветных металлов и золота
им. М. И. Калинина

Поступила
12.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Глазов, Заводск. лаборатория, № 7, 1958.
2. В. Я. Аносов, С. А. Погодин, Основные начала физико-химическо анализа, Изд-во АН СССР, М., 1947.
3. S. Arrenius, Z. phys. Chem., 1, 285, 1887.
4. J. Kendall, K. P. Monroe, J. Amer. Chem., Soc., 39, 1787, 1917.
5. J. Kendall, A. H. Wright, J. Amer. Chem. Soc., 42, 1776, 1920.
6. Д. А. Поспехов, Ж. физ. химии, 30, 228, 1956.
7. А. Н. Саханов, Н. А. Ряховский, ЖРХО, 47, 118, 1915.
8. R. Kremann. F. Gugl, R. Meingast, Monatsh. Chem., 35, 1365, 19

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE KINETICS OF DISSOCIATION AND FORMATION OF INTERMETALLIC COMPOUNDS IN MELTS BY THE VISCOSITY METHOD

V. M. Glazov **and** ***V. N. Vigdorovich*** *(Moscow)*

Summary

Kinetic studies of reactions of intermetallic compounds by usual methods m with difficulties. In the present work the viscosity method is proposed for this purp Based on the assumption of additivity of the logarithm of viscosity a formal mathemati procedure has been presented for studying with the aid of this method reactions of first, second, third and nth order.

The principles described have been experimentally illustrated on the reaction of f mation of aluminium antimonide.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 10

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ЕМКОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ У РТУТНОГО КАПЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

А. Добреньков, Р. К. Ьанковський и Р. Ш. Нигматуллин

В настоящее время в области кинетики широко применяются самые ичные обстоятельно разработанные методы исследования химических цессов. Несмотря на это задачи дальнейшего расширения и совершенвания методики эксперимента в этой важной и сложной области физиой химии до сих пор продолжают сохранять свое значение. Приводи ниже работа посвящена рассмотрению одного из таких вопросов и агает результаты приложения емкостных явлений у ртутного капель электрода для исследования кинетики химических реакций в водных зорах. Предлагаемая в работе методика изучения скоростей реакций менима в тех случаях, когда одним из участников или продуктов кции является вещество, обладающее поверхностной активностью на нице раздела фаз: ртуть — электролит.

В присутствии поверхностно-активных веществ молекулярного типа астворе электролитов кривые дифференциальной емкости двойного трического слоя претерпевают значительные изменения ввиду адсорб молекул органических соединений. Эти изменения наблюдаются в опленной области электродных потенциалов и характеризуются резким кением емкости двойного слоя.

В то же время на границах области адсорбции кривая дифференциаль емкости имеет два резких максимума, называемых пиками десорбции, нциалы которых зависят от природы адсорбирующегося вещества. Образование таких пиков на емкостных кривых было впервые обнаруо и теоретически объяснено в работах А. Н. Фрумкина [1, 2]. С тех пор бликовано большое число работ, содержащих сведения о действии разноазных органических молекул на дифференциальную емкость ртутного трода. Результаты некоторых из них отчетливо показывают, что при епенном изменении концентрации поверхностно-активных молекул ние закономерно и монотонно изменяются и емкости, соответствующие кам максимумов и минимумов на кривых дифференциальных емкостей -6]. В зависимости от природы органических молекул степень измене емкостей может довольно сильно отличаться от опыта к опыту. При еделенных для каждого случая условиях изменения величин максиму емкостей настолько значительны, что могут быть использованы для аточно точных определений концентрации поверхностно-активных еств.

С этой точки зрения, обращают на себя внимание также и выводы работ 7] о значительных и монотонных смещениях потенциалов максимумов стей по мере изменения концентрации поверхностно-активных ветв.

Обычно применяемая для измерения дифференциальной емкости трудоая методика определения емкостных кривых по точкам не могла позво рационально использовать упомянутые выше особенности емкостных ений у капельного ртутного электрода для каких-либо практических ложений. Постановка и решение такой задачи в данной работе стали можными благодаря использованию преимуществ снятия емкостных вых при помощи осциллографического полярографа.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования нами была выбрана реакция распа ацетондикарбоновой кислоты, обстоятельно изученная химическим ме дом титрования проб [8]. Измерение скорости разложения кислоты в в ном растворе по уравнению

$$COOH-CH_2-CO-CH_2-COOH \rightarrow CH_3COCH_3 + CO_2$$

осуществлялось при помощи определений концентрации образующего ацетона. В отличие от кислоты, не обладающей поверхностной активн стью, продукт реакции — ацетон вызывает на кривой дифференциальн емкости появление пиков десорбции, которые отчетливо видны на осцил грамме, изображенной на рис. 1.

Все измерения кривых дифференциальной емкости, использованн для расчетов скорости реакции, проведены при частоте 20 *гц* на осцил графическом полярографе, радиотехническая схема которого представля собой несколько измененную схему, опубликованную в статье [9]. Капи ляр имел следующие характеристики: $m = 0{,}413$ *мг·сек*$^{-1}$, период ка ния $\tau = 3{,}3$ *сек.* Потенциал поляризующегося электрода измерялся сравнению с потенциалом донной ртути. Осциллограммы анализировали по кривой емкости, соответствующей моменту отрыва ртутной капл При этом максимальная величина поверхности равнялась 0,01 *см*^{2}.

Ацетондикарбоновая кислота получалась по методу, предложенно в литературе [10]. После надлежащей сушки продукт имел т. пл. 135* C

На осциллограмме рис. 1 видны два максимума емкостей, возникаюп соответственно при потенциалах $\varphi = -0{,}50$ V и $\varphi = -1{,}40$ V, а так область преимущественной адсорбции, лежащая между этими значения потенциалов. В присутствии ацетондикарбоновой кислоты кривая ди ференциальной емкости ртутного электрода в растворе $2N\,NaNO_3$, соде жащем ацетон, несколько изменяется. В этом случае на осциллограм сохраняется лишь один максимум емкости при потенциале $\varphi = -0{,}50$ а второй максимум сливается с волной восстановления водородного ио Одновременно наблюдается также и некоторое снижение высоты перв максимума.

На основании результатов работы [8] в качестве электролита-фона бран нитрат натрия как реагент, мало влияющий на кинетику разложен ацетондикарбоновой кислоты. Высокая концентрация поддерживающ электролита объясняется необходимостью снизить влияние изменен концентрации кислоты на кривую емкости.

В последующих опытах расчет концентрации ацетона производи по участку кривой емкости, отдельно представленному для растворов ди концентраций на рис. 2.

Как видно из этого рисунка, для определения концентрации ацет использовались либо величины пиков емкостей (h_1, h_2 и т. д.), либо отно тельные значения потенциалов пиков десорбции (e_1, e_2 и т. д.). При э значения e_1, e_2 и другие рассчитывались по разности потенциалов пи и потенциалов минимумов емкостей. В связи с относительно небольши изменениями концентраций потенциалы минимумов в процессе измере практически не менялись.

В начале работы было установлено, что высоты пиков емкостей в п сутствии ацетона возрастают линейно до концентрации ацетона, равн 0,8 *моль/л*. Калибровочные линии, приведенные на рис. 3, получен указанном интервале концентраций и с учетом влияния концентра ацетондикарбоновой кислоты.

---

* Константа реакции разложения кислоты, полученная для проверки в услов опытов работы [8] при 40° C, оказалась равной $52{,}6\cdot10^{-4}$ вместо $57{,}0\cdot10^{-4}$.

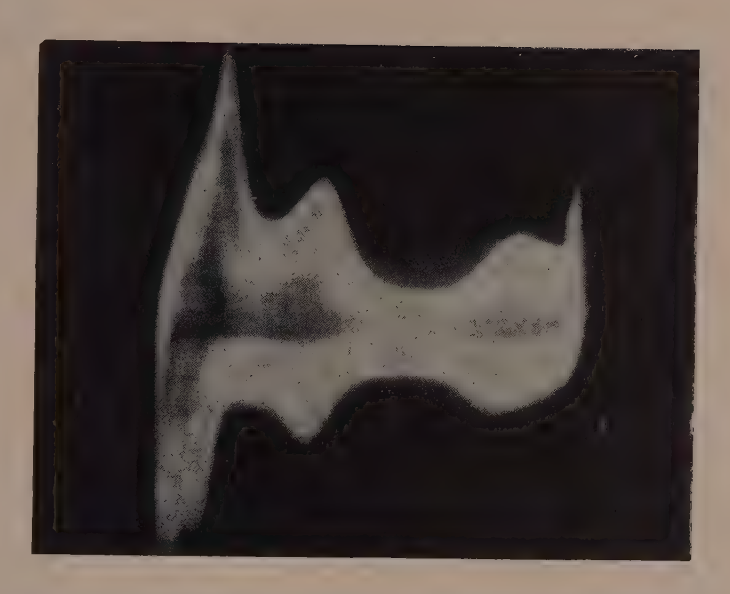


Рис. 1. Осциллограмма раствора 2 *N* $NaNO_3$ + 0,7 *M* ацетона

В начальной стадии реакции, когда концентрация образующегося ацет…а невелика, величина максимума емкости также является небольшой. …этому целесообразно ко всем анализируемым и калибровочным раство…i добавлять определенное количество ацетона, влияние которого на …еряемые величины в дальнейшем, при необходимости, может быть легко …ено.

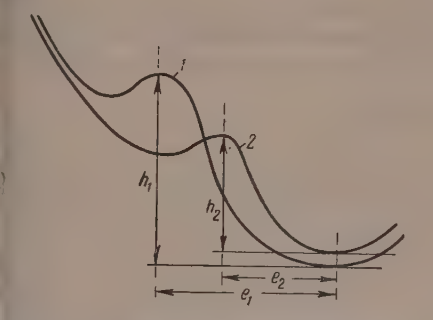


Рис. 2. Анализируемые участки кривой емкости для растворов, содержащих $NaNO_3 + CO(CH_2COOH)_2 +$ + ацетон, при двух концентрациях ацетона $c_1 > c_2$

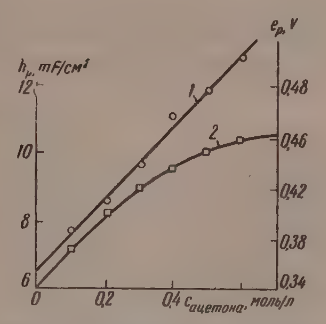


Рис. 3. Калибровочные линии: *1* — калибровка по величинам пиков емкости h_p, *2* — калибровка по значениям разностей потенциалов e_p

Результаты исследования кинетики разложения ацетондикарбоновой …лоты в присутствии $2N$ $NaNO_3$ при 20° С приведены в таблице. Таблица …ержит одновременно данные химических и осциллографических изме…ий. Все концентрации ацетона для упрощения работы пересчитаны на

…езультаты химических измерений			Результаты осциллографических измерений			
			по величинам пиков h_p		по потенциалам пиков e_p	
…емя …ции, …ин.	концентрация кислоты, *моль/л*	константа скорости реакции, $k \cdot 10^4$ мин.$^{-1}$	концентрация кислоты, *моль/л*	константа скорости реакции, $k \cdot 10^4$ мин.$^{-1}$	концентрация кислоты, *моль/л*	константа скорости реакции, $k \cdot 10^4$ мин.$^{-1}$
0	0,846	—	0,85	—	0,85	—
20	0,810	3,6	0,82	3,0	0,81	4,0
40	0,788	3,0	0,78	3,6	0,79	3,1
60	0,766	2,8	0,74	3,9	0,75	3,5
80	0,723	3,3	0,72	3,5	0,72	3,5
…00	0,713	2,9	0,71	3,0	0,71	3,0
…20	0,648	3,2	0,67	3,3	0,68	2,8
Среднее		3,1±0,2		3,4±0,3		3,3±0,4

…ветствующие концентрации кислоты. Кинетические константы подсчи…ались по уравнению реакции первого порядка. Максимальная относи…ная ошибка измерений концентраций при химических определениях …авляла 0,3% и при осциллографических измерениях 2%.

…ассчитанные величины констант скоростей k, содержащиеся в табли… показывают хорошее совпадение величин, полученных химическим …циллографическим способами. Они одновременно позволяют сделать …од, что точность определений константы k по величинам емкостей мак…умов и по значениям потенциалов пиков примерно одинакова. В дру… сериях измерений отклонения были того же порядка, какие указаны …блице.

Ввиду большой распространенности органических соединений, обладающих поверхностной активностью на границе раздела ртуть — электролит (спирты, кислоты, производные бензола, соединения с ненасыщенными связями и т. д.), предлагаемая методика изучения кинетики реакций с участием поверхностно-активных веществ может найти широкое применение.

Можно предполагать также, что в случаях, отличающихся сложностью определения концентраций, эта методика окажется более простой по сравнению с другими апробированными химическими методами исследования.

Выводы

1. Монотонные изменения высоты и потенциалов пиков десорбции на кривой дифференциальной емкости при изменении концентрации поверхностно-активных веществ могут быть использованы для изучения кинетики химических реакций с участием этих веществ.

2. С применением осциллографической полярографии на примере разложения ацетондикарбоновой кислоты показано, что точность кинетических определений по величинам емкостей максимумов и по значениям потенциалов пиков десорбции примерно одинакова. Результаты осциллографических измерений находятся в хорошем согласии с результатами химического определения константы скорости реакции.

3. Высказано мнение о принципиальной возможности широкого приложения метода к изучению химической кинетики, ввиду большой распространенности реакций с участием поверхностно-активных реагентов.

Химико-технологический
институт им. С. М. Кирова
Авиационный институт
Казань

Поступила
12.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Проскурнин и А. Н. Фрумкин, Trans. Faraday Soc., **31**, 11[...], 1935.
2. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Каб[...]нов, Кинетика электродных процессов, МГУ, 1952, стр. 40.
3. М. А. Лошкарев, А. М. Кривцов и А. А. Крюкова, Ж. фи[...] химии, **23**, 221, 1949.
4. В. Л. Хейфец, Б. С. Красиков, В. В. Сысоева, И. В. Г[...]сева, Вестн. ЛГУ, Сер. физ. и химии, **22**, 128, 1956.
5. В. Л. Хейфец, Б. С. Красиков, Ж. физ. химии, **31**, 1227, 195[...]
6. В. И. Мелик-Гайказян, Ж. физ. химии, **26**, 560, 1952.
7. I. W. Loveland, P. I. Elving, J. Phys. Chem., **56**, 945, 1952.
8. E. Wiig, J. Phys. Chem., **32**, 961, 1928; **34**, 596, 1930.
9. I. W. Loveland, P. I. Elving, J. Phys. Chem., **56**, 250, 1952.
10. Синтезы органических препаратов, сборник 1, стр. 70, ИЛ, 1949.

ON THE USE OF CAPACITANCE PHENOMENA AT THE DROPPING MERCURY ELECTRODE TO STUDY CHEMICAL KINETICS

G. A. Dobrenkov, R. K. Bankovskiĭ and *R. Sh. Nigmatullin* (*Kazan'*)

Summary

The unilateral changes in the sizes of the desorption peaks and in the values of th[e] potentials on the curves for the differential capacitance of the electrical double la[yer] observed in the presence and on gradual change in concentration of surface active subst[an]ces may be used for investigating the kinetics of chemical reactions in aqueous solutio[ns]. Employing oscillographic polarography it has been shown on the example of deco[m]position of acetone dicarboxylic acid that the results of oscillographic measurements [are] in good agreement with the results of chemical determinations of rate constants.

Owing to the widespreadness of reactions with participation of surface active s[ub]stances it is believed that the method may find wide application in studies of chemi[cal] kinetics.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 10

О ДЕЙСТВИИ ДОБАВОК 8-ОКСИХИНОЛИНА НА СКОРОСТЬ АСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И АЛЮМИНИЯ В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ *

И. Е. Титова

8-Оксихинолин находит широкое применение в аналитической химии я разделения металлов, а также употребляется в медицине и сельском зяйстве как средство, обладающее бактерицидными свойствами. В литетуре есть указания об ингибиторном действии 8-оксихинолина при створении железа в серной кислоте. Например, в 1,6 N H_2SO_4 при коннтрации 8-оксихинолина 1,45%, процент защитного действия равен ,4 [1].

Мы изучали применение 8-оксихинолина в качестве ингибитора расорения железа и алюминия в соляной кислоте, но не получили ожидаеых результатов, тем не менее исследование выявило специфику дейвия 8-оксихинолина, что может быть полезным дополнением к углублею представлений о его химических свойствах; результаты опытов инресны также с точки зрения разработки теории действия добавок.

Экспериментальная часть

В работе использовались весовой метод и метод поляризационных крих. Методика экспериментов была аналогична ранее описанной [2]. Темратура опытов 18°±1. Изучение скорости растворения железа и алюния в соляной кислоте в присутствии добавок 8-оксихинолина показа-, что добавки оказывают различное действие на скорость растворения их металлов. Скорость растворения алюминия в соляной кислоте в притствии добавок возрастает, а скорость растворения железа — падает. личина как стимулирующего, так и ингибиторного действия 8-оксихилина зависит от концентрации кислоты и от концентрации самих добак (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что добавки 8-оксихинолина оказывают наибольшее имулирующее действие на скорость растворения алюминия в более развленной (0,51 N) соляной кислоте. С увеличением концентрации соляй кислоты стимулирующее действие падает, а в 2,28 N HCl переходит ингибиторное.

Величина стимулирующего действия зависит также и от концентраи добавок. При увеличении количества 8-оксихинолина в соляной кисте одной и той же концентрации наблюдается снижение стимулируюего действия. Ингибиторное действие 8-оксихинолина на скорость расорения железа возрастает с увеличением концентрации добавок.

Применение метода поляризационных кривых показало, что характер йствия добавок 8-оксихинолина при растворении железа и алюминия соляной кислоте различен (рис. 2 и 3).

Из приведенных рисунков видно, что добавки 8-оксихинолина в слуе растворения железа в соляной кислоте замедляют и катодный и аноый процессы, а в случае алюминия замедляют катодный процесс, а инсивность анодного процесса усиливают.

* В работе принимали участие студенты А. Родионова и В. Иконникова.

Обсуждение результатов

Наблюдающиеся особенности действия добавок 8-оксихинолина могут быть объяснены, если исходить из свойств этого соединения.

8-Оксихинолин, как известно, амфотерен и способен проявлять и кислотные и основные свойства в зависимости от кислотности среды. В кислой среде проявляются, главным образом, основные свойства его, причем образуются положительно заряженные ионы:

$$\text{(8-оксихинолин: OH, N)} \underset{\leftarrow}{\overset{+H_2O}{\rightarrow}} \text{(OH, NH}^{+}\text{)} + OH^-$$

В щелочной среде проявляются кислотные свойства, причем образуются анионы:

$$\text{(8-оксихинолин: OH, N)} \rightleftarrows \text{(O}^-\text{, N)} + H^+$$

По литературным данным константы диссоциации 8-оксихинолина по кислотному и по основному типу равны [3]: $K_{\text{к}} = 2\cdot 10^{-10}$, $K_0 = 1\cdot 10^{-10}$.

Зная активность H^+ и OH^- и концентрацию взятой добавки 8-оксихинолина, можно подсчитать число катионов и анионов соединения, которое имеется в изученных растворах, по формулам:

$$[\text{катионов}] = \frac{10^{-10}\cdot[\text{соединения}]}{[OH^-] + 10^{-10}}, \qquad [\text{анионов}] = \frac{2\cdot 10^{-10}\cdot[\text{соединения}]}{[H^+] + 2\cdot 10^{-10}}.$$

Из расчетов следует, что концентрация катионов и анионов соединения в растворе растет с увеличением концентрации добавки, но концентрация анионов падает при увеличении концентрации соляной кислоты. Снижение ускоряющего действия добавок 8-оксихинолина на скорость растворения алюминия наблюдается при отношении концентраций анионов и катионов в растворе, приблизительно равном $0{,}2\cdot 10^{-9}$. До этого момента ускоряющее действие растет при увеличении концентрации добавок и достигает максимума. Значение максимума каждый раз при увеличении концентрации соляной кислоты понижается (рис. 1).

Такое явление объясняется изменением числа катионов и анионов в растворе при указанных условиях и их различным действием на скорость растворения алюминия в соляной кислоте. Катионы способны замедлять скорость растворения алюминия, однако они начинают адсорбироваться поверхностью алюминия только при более или менее значительной концентрации их в растворе. Анионы способны ускорять растворение алюминия, причем ускоряющее действие пропорционально их относительной концентрации в растворах. Ускоряющее действие анионов, по-видимому, связано с их способностью образовывать вблизи поверхности алюминия соединение [4]:

$$Al(OC_9H_6N)_3 \quad \text{(структура: O—Al—O, три хинолиновых кольца с N)}$$

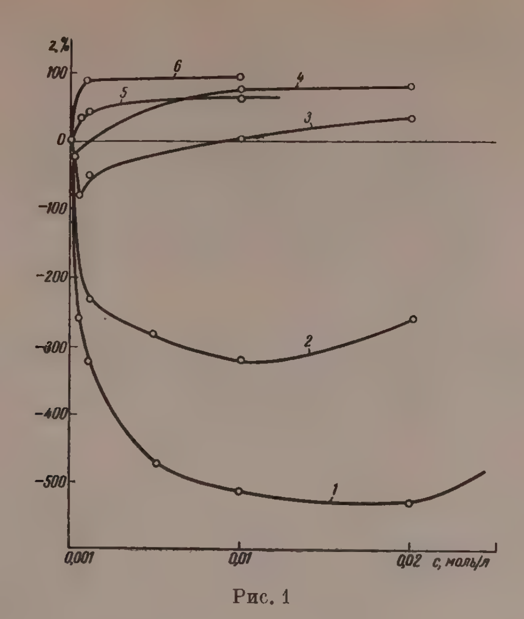


Рис. 1

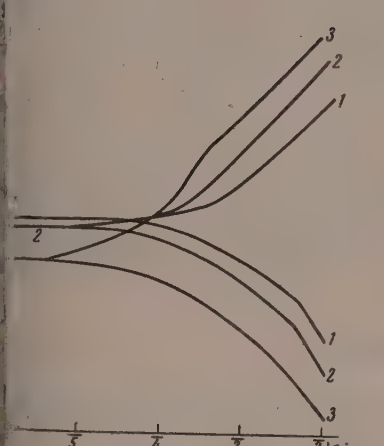


Рис. 2

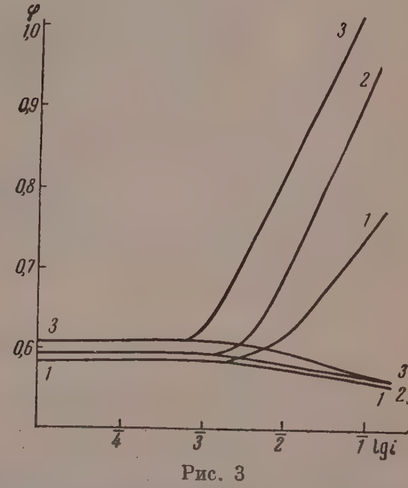


Рис. 3

1. Процент защитного действия (z%) добавок 8-оксихинолина при растворении …за и алюминия в соляной кислоте: *1*—Al, 0,51 *N* HCl; *2*—Al, 1,06 *N* HCl; *3* — Al, …1,6 *N* HCl; *4* — Al, 2,28 *N* HCl; *5* — Fe, 1,06 *N* HCl; *6* — Fe, 2,28 *N* HCl

…2. Поляризационные кривые железа в соляной кислоте в присутствии добавок …хинолина: *1*—1,06 *N* HCl; *2*—1,69 *N* HCl + 0,0005 *моль/л* C_9H_7ON; *3*—1,69 *N* HCl + 0,01 *моль/л* C_9H_7ON

…3. Поляризационные кривые алюминия в соляной кислоте в присутствии доба… …оксихинолина: *1*—1,69 *N* HCl; *2*—1,69 *N* HCl + 0,001 *моль/л* C_9H_7ON; *3*—1,69 *N* HCl + 0,01 *моль/л* C_9H_7ON

Из литературы известно, что для образования комплексных соеди ний металлов с анионами слабых кислот требуются весьма малые к центрации последних, величины которых определяются кислотност среды, а также константами диссоциации слабой кислоты и получающег комплекса [5].

Способность анионов ускорять анодный процесс подтверждается по ризационными измерениями, показывающими, что анодный процесс легчается в присутствии добавок 8-оксихинолина (рис. 3). По отношен к растворению железа в соляной кислоте 8-оксихинолин является тол ингибитором. Основным действующим компонентом в данном случае я ются катионы, которые хорошо адсорбируются поверхностью жел Этим объясняется увеличение замедляющего действия при росте кон трации добавок. Такое мнение подтверждается поляризационными и рениями, которые показывают, что добавки 8-оксихинолина вызыв торможение и катодного и анодного процессов (рис. 2). Известно, что м гие положительные ионы азотсодержащих соединений вызывают а логичный сдвиг поляризационных кривых [6]. По-видимому, кати способны адсорбироваться поверхностью железа и при анодной его по ризации. Поверхностью же алюминия катионы и при стационарном тенциале адсорбируются слабо. Адсорбция их усиливается при катод поляризации поверхности алюминия, причем и проявляется их торм щее действие на катодный процесс (рис. 3). Мы и раньше наблюдали, различные азотсодержащие соединения, сильно ингибирующие раств ние железа в соляной кислоте, являются слабыми ингибиторами для а миния [7]. Различная адсорбируемость положительных азотсодержа ионов объясняется различным зарядом поверхностей железа и алюмин

На поверхности железа в соляной кислоте имеет место специфичес адсорбция ионов хлора, причем поверхность приобретает отрицатель заряд, все это способствует адсорбируемости катионов [8]. Поверхн же алюминия, по-видимому, заряжена положительно.

Различная адсорбируемость анионов 8-оксихинолина поверхнос железа и алюминия объясняется не только различным знаком за поверхности этих металлов, но и спецификой их. В литературе есть зания, что связь металл—кислород может иметь разную степень ковал ности в зависимости от природы металла [9]. Относительно алюминия зывается, что этот металл способен образовывать с 8-оксихинол прочные соединения, указанная связь в которых по характеру при жается к ковалентной [4].

Выводы

1. Изучено действие добавок 8-оксихинолина на скорость раствор железа и алюминия в соляной кислоте 0,51; 1,06; 1,69 и 2,28 N, при личных концентрациях добавок: от 0,0001 до 0,04 *моль/л*.

2. Установлено, что 8-оксихинолин является ингибитором раств ния железа в соляной кислоте, причем ингибиторное действие его растает при увеличении концентрации кислоты и при увеличении центрации добавок.

3. Показано, что на скорость растворения алюминия в соляной кис 8-оксихинолин может оказывать и стимулирующее и ингибиторное ствие в зависимости от концентрации кислоты и концентрации доба

4. Наблюдаемые явления объяснены из рассмотрения химичес свойств 8-оксихинолина и специфических свойств поверхностей желе алюминия в соляной кислоте.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького
Свердловск

Поступил
12.III.195

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Д. Бесков, С. А. Балезин, Уч. зап. Московск. пед. ин-т, 44, 3, 1947.
2. И. Е. Титова и Г. И. Чуфаров. Ж. физ. химии, 29 502, 1955.
3. Р. Берг, Применение о-оксихинолина в аналитической химии, ОНТИ, 1937.
4. J. P. Phillips, Chem. Revs., 56, 271, 1956.
5. А. К. Бабко, Заводск. лаборатория, 13, 648, 1947.
6. В. А. Кузнецов и З. А. Иоффа, Ж. физ. химии, 21, 201, 1947.
7. И. Е. Титова, Ж. прикл. химии, 30, 576, 1957.
8. Э. О. Аязян, Докл. АН СССР, 100, 473, 1955.
9. Г. П. Миклухин, Докл. АН СССР, 70, 437, 1950.

EFFECT OF 8-OXYQUINOLINE ON THE RATE OF SOLUTION OF IRON AND ALUMINUM IN HYDROCHLORIC ACID

I. E. Titova (*Sverdlovsk*)

Summary

A study has been made of the effect of 8-oxyquinoline additions on the rate of solution of iron and aluminum in 0.51, 1.06, 1.69 and 2.28 N hydrochloric acid, the concentration of the additions ranging from 0.001 to 0.04 molar. Oxyquinoline has been found to be an inhibitor of iron dissolution in hydrochloric acid, its action increasing with its concentration and the concentration of the acid.

With respect to dissolution of aluminum in hydrochloric acid 8-oxyquinoline has been shown capable of both accelerating and retarding action, depending upon the concentration of the acid and of the addition.

The phenomena observed have been explained from the standpoint of the chemical properties of 8-oxyquinoline and the specificities of the iron and aluminum surfaces in hydrochloric acid.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 10

К ВОПРОСУ О РОЛИ ПОВЕРХНОСТИ В ТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ВОДОРОДА С ХЛОРОМ

В. С. Гурман и А. М. Чайкин

В опубликованной А. М. Маркевичем [1] статье «Роль поверхности в термической реакции водорода с хлором» при помощи метода калориметрирования, разработанного А. А. Ковальским [2], показано, что реакция водорода с хлором протекает гомогенно в газовой фазе, является цепной и что цепи зарождаются на поверхности сосуда.

Однако, делая заключение о характере протекания реакции, А. М. Маркевич пользовался значениями коэффициентов теплопроводности смесей хлора и водорода с хлористым водородом и кислородом, вычисленными в предположении линейной зависимости коэффициента теплопроводности смеси от молярных долей компонентов. Однако это предположение для смеси газов с сильно отличающимися коэффициентами теплопроводности не оправдывается, как было показано Чепманом и Коулингом [3] на примере эквимолекулярной смеси гелия и аргона. Тем более оно может не выполняться для смеси хлора с водородом, так как коэффициент теплопроводности водорода в 20 раз больше, чем хлора при 0°С (коэффициент теплопроводности гелия только в 9 раз больше, чем аргона).

Ввиду принципиальной важности выводов, сделанных А. М. Маркевичем в своей работе, казалось необходимым выяснить, как повлияет на результаты работы использование в расчетах более достоверных коэффициентов теплопроводности. Кроме того, следовало выяснить, не протекает ли в условиях опытов, проводимых А. М. Маркевичем, инициированное хлором окисление водорода. Также представлялось интересным узнать, как влияет на скорость неингибированной и ингибированной кислородом реакции изменение величины удельной поверхности реакционного сосуда (S/V).

Экспериментальная часть

Установка и методика работы такие же, как и в работе А. М. Маркевича. Несколько отличается размерами реакционный сосуд, длина которого 300 *мм* и внутренний диаметр 35 *мм*. Диаметры осевого и пристеночного капилляров, в которых помещена дифференциальная термопара, соответственно равны 0,45 *мм* и 0,39 *мм*.

Водород получался электролизом 30%-ного раствора KOH на никелевых электродах, очищался от кислорода пропусканием через нагретую до 500° С кварцевую трубку, наполненную восстановленной медью, и осушался в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Использовался также водород из баллона, очищенный таким же способом. Никаких различий в результатах опытов при этом обнаружено не было.

Хлор и кислород набирались из баллонов и очищались перегонкой в вакууме.

Результаты эксперимента. Все опыты проводились в статических условиях с эквимолекулярной смесью хлора с водородом при 286° С и давлении смеси 115 *мм* рт. ст. Кинетическая кривая реакции без добавок кислорода представлена на рис. 1 кривой *1*. Результаты калориметрирования реакции приведены в табл. 1.

Приведенная в табл. 1 скорость реакции определялась графически по кривой *1* рис. 1. Коэффициент теплопроводности реагирующей смеси вычислялся на основании измеренных разработанным одним из нас методом [4] коэффициентов теплопроводности хлора, водорода, хлористого водо-

Таблица 1

№ пытов	Время, сек.	p_{HCl}, мм рт. ст.	p_{HCl}/dt, мм/сек	$\lambda \cdot 10^5$, кал/см·сек·град	$\Delta T°$, $C_{оп}$	$\Delta T°$, $C_{гомо}$	ρ
24	30	26,5	0,59	16,9	0,92	1,67	0,55
23	60	37,2	0,44	15,6	0,76	1,35	0,56
22	90	49,5	0,34	14,2	0,63	1,16	0,54
21	120	57,0	0,27	13,3	0,53	0,99	0,54
20	150	64,4	0,22	12,5	0,45	0,86	0,52
18	180	71,3	0,19	11,7	0,38	0,76	0,50
17	210	74,8	0,17	11,3	0,33	0,72	0,46
16	210	74,8	0,17	11,3	0,33	0,72	0,46
15	240	81,6	0,14	10,5	0,29	0,64	0,45
14	240	81,6	0,14	10,5	0,30	0,64	0,47

ода и смесей водорода с хлором и водорода с хлором и хлористым водородом (табл. 2, рис. 2). Коэффициенты теплопроводности эквимолекулярной смеси водорода и хлора оказались значительно ниже вычисленных а основании предположения об их линейной зависимости от молярной оли компонентов.

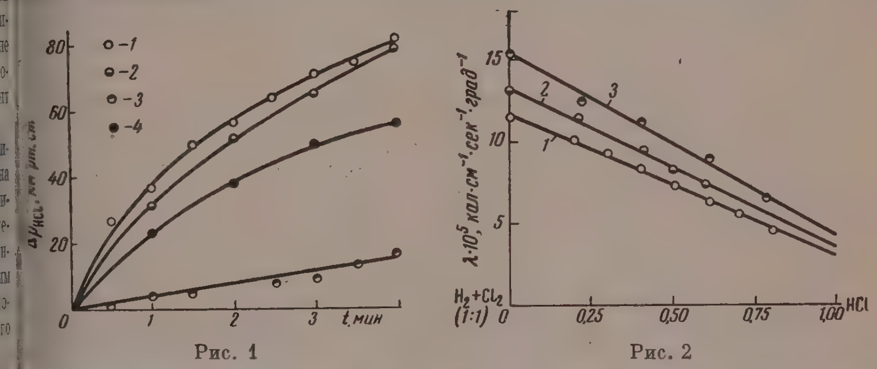


Рис. 1 Рис. 2

...с. 1. Ход реакции водорода с хлором во времени в зависимости от содержания кислорода и величины удельной поверхности сосуда при 286° С и $p_{H_2} = p_{Cl_2}$=57,5 мм рт. ст.: —0% O_2, $S/V = 1{,}1$ см$^{-1}$; 2—0% O_2, $S/V = 9{,}5$ см$^{-1}$; 3—15% O_2, $S/V = 1{,}1$ см$^{-1}$; 4—15% O_2, $S/V = 9{,}5$ см$^{-1}$

...с. 2. Зависимость коэффициента теплопроводности смеси H_2, Cl_2 и HCl от состава: 1—20°; 2—60° и 3—100° С

Коэффициент теплопроводности смеси водорода с хлором измерен толь... до 200° С (при более высоких температурах заметна реакция). Его ...ишлось экстраполировать до 286° С, что не приводит к серьезным ошиб...ам, так как его зависимость от температуры близка к линейной. Коэф-

Таблица 2

Газ	20° С	60° С	100° С	147° С	200° С	230° С
H_2	41,1	43,2	49,6	52,4	—	58,5
Cl_2	1,9	2,3	2,9	3,5	—	4,1
HCl	3,1	3,6	4,3	4,6	—	5,8
$H_2 + Cl_2$ (1 : 1)	11,2	13,2	15,3	16,2	17,8	—

фициент теплопроводности эквимолекулярной смеси водорода с хлоро с различными добавками хлористого водорода вычислялся по закону ли нейной зависимости $\lambda_{H_2+Cl_2+HCl}$ от содержания хлористого водорода. Та кой характер зависимости подтверждается экспериментом, (см. рис. 2) Были приняты значения $\lambda_{H_2+Cl_2} = 19{,}9 \cdot 10^{-5}$ и $\lambda_{HCl} = 6{,}6 \cdot 10^{-5}$ *кал/см сек гра*

Если $\Delta T_{оп}$ — разность температур между центром и стенкой реакци онного сосуда, вызванная тепловыделением в ходе реакции и измерен ная дифференциальной термопарой, $\Delta T_{гомо}$ — та же разность температу вычисленная по формуле:

$$\Delta T_{гомо} = \frac{Q}{4\pi\lambda},$$

где Q — тепло, выделяющееся в 1 *см* длины сосуда за 1 сек., λ — коэ фициент теплопроводности реакционной смеси, то отношение $\Delta T_{оп}/\Delta T_{го}$ характеризует степень гомогенности реакции: оно представлено в табл. величиной ρ. Так, при $\rho = 1$ реакция полностью гомогенна, при $\rho_{гет} = \frac{2r}{R+r} \ln \frac{R}{r}$ (R — радиус сосуда; r — радиус центрального капилляра реакция носит полностью гетерогенный характер.

Для выяснения вопроса о природе зарождения активных центров бы ла проделана серия опытов с добавками кислорода.

Кинетика реакции хлора с водородом в присутствии 15% кислоро представлена прямой *3* на рис. 1. Результаты опытов и расчеты по ка лориметрированию приведены в табл. 3.

Таблица 3

№ опыта	Время, сек.	p_{HCl}, *мм* рт. ст.	dp_{HCl}/dt, *мм/сек*	$\lambda \cdot 10^5$, *кал/см·сек × × град*	ΔT, °C$_{оп}$	ΔT, °C$_{гомо}$	ρ
66	30	1,26	0,058	18,5	0,032	0,153	0,2[illegible]
65	60	3,45	0,058	18,2	0,041	0,155	0,2[illegible]
69	90	4,37	0,058	18,1	0,038	0,156	0,2[illegible]
67	150	7,47	0,058	17,8	0,030	0,158	0,1[illegible]
71	180	8,85	0,058	17,7	0,027	0,159	0,1[illegible]
68	210	13,20	0,058	17,3	0,026	0,163	0,1[illegible]
70	240	16,80	0,058	16,9	0,023	0,167	0,1[illegible]

В табл. 3 коэффициенты теплопроводности рассчитаны уже для см си четырех газов. Для этого вначале рассчитывался коэффициент тепл проводности тройной смеси (без кислорода) для данного времени реа ции, а затем — смеси хлора водорода и хлористого водорода с кислор дом в предположении линейной зависимости $\lambda_{H_2+Cl_2+HCl+O_2}$ от содерж ния кислорода. Такой расчет допустим потому, что, во-первых, содерж ние кислорода в смеси невелико, и, во-вторых, $\lambda_{H_2+Cl_2+HCl}$ и λ_{O_2} близ по величине (λ_{O_2} при 286° C равен $11{,}1 \cdot 10^{-5}$ *кал/см сек. град*) [5]. Поскол ку в ингибированной кислородом реакции возможны какие-либо инд цированные хлором реакции окисления, смесь газов до реакции и пос нее анализировалась на масс-спектрометре. Анализ показал, что при 44 израсходования водорода в реакции расход кислорода не превышал 1 т. е., если реакции окисления и идут, то в пренебрежимо малой ст пени. Следовательно, скорости реакции и теплота реакции, по которы рассчитывалась величина $\Delta T_{гомо}$, действительно относятся к реакции в дорода с хлором.

Обсуждение результатов

Результаты опытов свидетельствуют о том, что экспериментальные данные, полученные в нашей работе, и данные А. М. Маркевича практически овпадают. Однако, считая, что реакция идет с одинаковой скоростью во сем объеме сосуда, А. М. Маркевич тем самым принимал величину ρ авной единице. При этом он предполагал, что величина коэффициента эплопроводности, усредненная за время реакции, равная $24 \cdot 10^{-5}$ *кал/см·*эк. *град*, близка к действительной. Но, как следует из табл. 1, коэффициент теплопроводности, усредненный за время реакции, равен $12{,}6 \cdot 10^{-5}$ *кал/см сек. град*, т. е. в 2 раза меньше, а величина ρ равна 0,51. Іоявление $\rho < 1$ указывает, что либо тепловыделение более интенсивно идет тех частях объема сосуда, которые ближе к поверхности, из-за зарождения цепей на поверхности с дальнейшим выходом в объем, либо часть тепла ыделяется равномерно по всему объему, другая часть выделяется непоэедственно на поверхности вследствие гетерогенной реакции. Последнее редположение приходится отвергнуть, так как в этом случае доля гетероэнной реакции в общей скорости реакции составила бы $\alpha = (1 - \rho)/(1 - \rho_{гет}) = 0{,}55$, и на общей скорости реакции должно было бы сильно сказаться зменение S/V, чего на опыте не наблюдалось (кривая *2* рис. 1). То, что $\rho \neq 1$ в бескислородной реакции, можно объяснить тем, что обрыв цепей, арождающихся на поверхности, происходит не только на поверхности, о частично и в объеме. Это подтверждается опытами А. Трифонова [6], оторый, исследуя фотохимическую реакцию водорода с хлором, показал, го при общем давлении газов свыше 100 *мм* в сосуде диаметром 40 *мм* эроятностью обрыва цепей в объеме нельзя пренебрегать. По-видимому, гот обрыв происходит при столкновении активного центра с молекулой ислорода, от следов которого, возможно, не удается полностью очистить сходные газы.

Введение 15% кислорода в реакционную смесь, как можно заключить з табл. 1, вызывало уменьшение начальной скорости в 10 раз, что сопроэждалось уменьшением величины разогрева в 30 раз. Такое резкое меньшение разогрева, не соответствующее уменьшению скорости реакии, можно объяснить только перераспределением тепловыделения по соуду (т. е. локализацией реакции к поверхности).

С увеличением удельной поверхности S/V в 8,6 раза скорость реакции озросла примерно в 6 раз (кривая *4* рис. 1). Эти результаты служат ополнительным доказательством правильности предложенного А. М. Маркэвичем механизма.

Выводы

1. В дополнение к работе А. М. Маркевича методом раздельного калоиметрирования исследована термическая реакция водорода с хлором ри 286° С и давлении эквимолекулярной смеси 115 *мм* рт. ст.

2. К расчетам, связанным с выяснением характера реакции, применены оэффициенты теплопроводности смесей газов, измеренные непосредэвенно.

3. Подтверждены выводы А. М. Маркевича о цепном характере термиэской реакции водорода с хлором и о развитии цепей в объеме сосуда при арождении их на поверхности.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
12.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Маркевич, Ж. физ. химии, 22, 941, 1948.
2. М. Л. Богоявленская, А. А. Ковальский, Ж. физ. химии, 2(1325, 1946.
3. S. Chapman and T. G. Cowling, The mathematical theory of gase Cambridge, 1939.
4. А. М. Чайкин, А. М. Маркевич, Ж. физ. химии, 32, 116, 1958.
5. Нормы теплового расчета котельного агрегата, Всесоюзный НИИ им. Дзержи ского, 1952.
6. А. Трифонов, Ж. физ. химии, 1, 26, 1930.

ON THE ROLE OF THE SURFACE IN THE THERMAL REACTION BETWEEN HYDROGEN AND CHLORINE

V. S. Gurman **and** ***A. M. Chaikin*** (*Moscow*)

Summary

The thermal reaction of equimolecular mixtures of hydrogen and chlorine has bee studied at 286° C and 115 mm pressure. It has been shown in confirmation of the worl of A. M. Markevich that the reaction proceeds in accordance with a chain mechanism the chains being initiated at the surface of the reaction vessel and propagated in space

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ МАРГАНЦА

В. П. Моисеев и О. С. Попова

До настоящего времени в работах, посвященных исследованию осадков неявно кристаллического типа [1—4], рассматривались в основном причины возникновения таких осадков, а также их морфологические особенности без анализа вопросов, связанных с процессами превращения в них. В электролитическом марганце, являющемся одним из характерных представителей осадков этого типа, структурные превращения были изучены сравнительно мало (4—9), в то время как они представляют существенный научный и практический интерес.

Экспериментальная часть

Методика. Исследовались электролитические осадки марганца, полученные из ванн следующих составов:

1) 150—200 *г/л* $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ + 50—100 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$;

2) 150—200 *г/л* $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ + 50—100 *г/л* $(NH_4)_2SO_4$ + 20 *г/л* глицерина

С целью исследования влияния водорода, включающегося в осадок в процессе электролиза, на структуру марганца, осаждение проводилось при плотности тока) $A/дм^2$, которая, как было установлено в более ранних работах [4], соответствует наибольшему количеству водорода в осадке. Кислотность раствора, соответствующая условиям образования осадков марганца неявно кристаллического типа, поддерживалась в пределах pH = 3,8—4,0. Осаждение проводилось на медные, серебряные и железные пластинки размером 20 × 8 × 0,3 *мм*. Толщина осадков изменялась от 10 до 60 μ. Для предотвращения окисления образец, по изъятии его из ванны, пассивировался погружением в 5%-ный раствор двухромовокислого калия.

Осадки марганца имели гладкую, чаще всего блестящую поверхность. Характер поверхности этих осадков показан на рис. 1 (*а* и *б*).

Для характеристики содержания водорода в осадке и кинетики его выделения при различных температурах использовался метод вакуумного нагрева.

Структура осадков и характер фазовых превращений, происходящих в осадках при их нагреве в вакууме, исследовались рентгенографическим методом, при этом использовалось железное излучение с применением текстурной камеры диаметром ..6 *мм* при u = 30 kV, I = 10 mA. Экспозиция в зависимости от объекта съемки изменялась от 6 до 20 час.

Определение водорода, выделяющегося при нагреве образцов, производилось в вакуумной установке [4] при последовательном нагреве до 50, 80, 100, 125, 140, 200, ..00, 500 и 700° C.

При выборе условий съемки использовалась формула Курдюмова:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\sin 2\vartheta}{(R/a) + \cos 2\vartheta},$$

где α — угол наклона образца к направлению первичного рентгеновского луча, ϑ — брегговский угол отражения, R — радиус камеры и a — расстояние от точечного источника лучей до образца (в наших опытах $a = R$). При фокусировке наиболее интенсивных первых четырех линий α-марганца угол α изменяется от 27°30′ до 33°40′. Нами во всех съемках был взят угол α = 30°. При этих условиях на рентгенограммах большинство линий получилось сфокусированными.

При расшифровке рентгенограмм, полученных от плоских образцов электролитического марганца, ввиду неопределенности положения на них центра первичного рентгеновского луча, а также сильного размытия и небольшой интенсивности линий при больших углах отражения, точное

определение параметра кристаллической решетки затруднительно. Поэтому для расчета параметра была использована выведенная нами следующая формула:

$$a = \frac{\lambda}{2}\sqrt{\frac{(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) - (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)}{\sin\delta_{12}\sin(\delta_{12} + \beta)}},$$

где $(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)$ и $(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)$ — суммы квадратов индексов для отражений $(h_2k_2l_2)$ и $h_1k_1l_1$, соответственно, δ_{12} — угол между линиями на рентгенограмме, соответствующими отражениям $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$. Угол β вычисляется по формуле:

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{k\sin\delta_{1m} - \sin\delta_{1n}}{\cos\delta_{1n} - k\cos\delta_{1m}},$$

где

$$k = \frac{\sin\delta_{1m}}{\sin\delta_{1n}}\left[\frac{(h_n^2 + k_n^2 + l_n^2) - (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)}{(h_m^2 + k_m^2 + l_m^2) - (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)}\right].$$

Здесь $\sum h_m^2$ может относиться к отражению $(h_2k_2l_2)$, а $\sum h_n^2$ — к $(h_3k_3l_3)$; δ_{1m} и δ_{1n} — углы между линиями, относящимися к отражениям $(h_1k_1l_1)$ и $(h_2k_2l_2)$ и $(h_1k_1l_1)$ и $(h_3k_3l_3)$, соответственно.

Для вычисления параметра решетки по этой формуле достаточно знать индексы трех линий и углы между ними, при этом совершенно необязательно знание положения центра первичного рентгеновского луча. Следует заметить, что приведенная выше формула применима только для расчета параметров кристаллов, имеющих кубическую решетку.

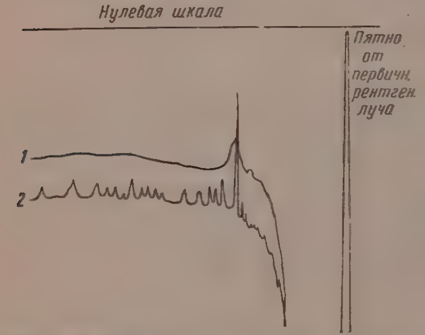


Рис. 3. Микрофотограммы рентгенограмм [рис. 2 (*1* и *3*)]: *1* — исходное состояние, *2* — после нагрева в вакууме при 125° С

Как показали вычисления, величина параметров, определенных по этой формуле, хорошо согласуется с данными, полученными другими авторами [5, 10, 11].

Результаты исследования. На рис. 2 (*1* и *2*) представлены рентгенограммы от электролитических осадков марганца, полученных из первой и второй ванн. Характерной особенностью их рентгеновской картины является то, что она по своему виду подобна таковой от аморфных веществ, а именно: на рентгенограммах обнаруживается одна, сильно размытая диффузная линия и большой фон некогерентного рассеяния.

На рис. 3 представлены микрофотограммы рентгенограмм [рис. 2 (*1* и *3*)], которые показывают различие в характере дифракции от этих осадков в исходном состоянии (*1*) и после нагрева в вакууме при 125° С в течение 1,5 час.

В наших опытах электролитический марганец был получен в виде двух аллотропических форм: α-марганец и γ-марганец. γ-форма марганца была получена в осадке толщиной 10 μ на серебряной основе из ванны без добавки глицерина при определенных условиях электролиза. Эта форма, характеризующаяся тетрагональной гранецентрированной решеткой с параметрами $a = 3{,}777 \pm 0{,}002$ Å и $c = 3{,}533 \pm 0{,}002$ Å, представляла собой крайне неустойчивую модификацию. При комнатной температуре она в течение 6—10 час. переходит в α-форму марганца, имеющую сложную

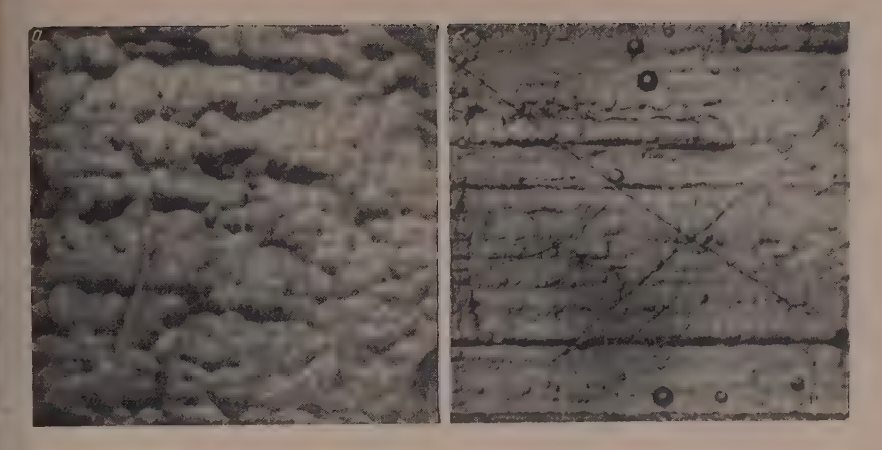
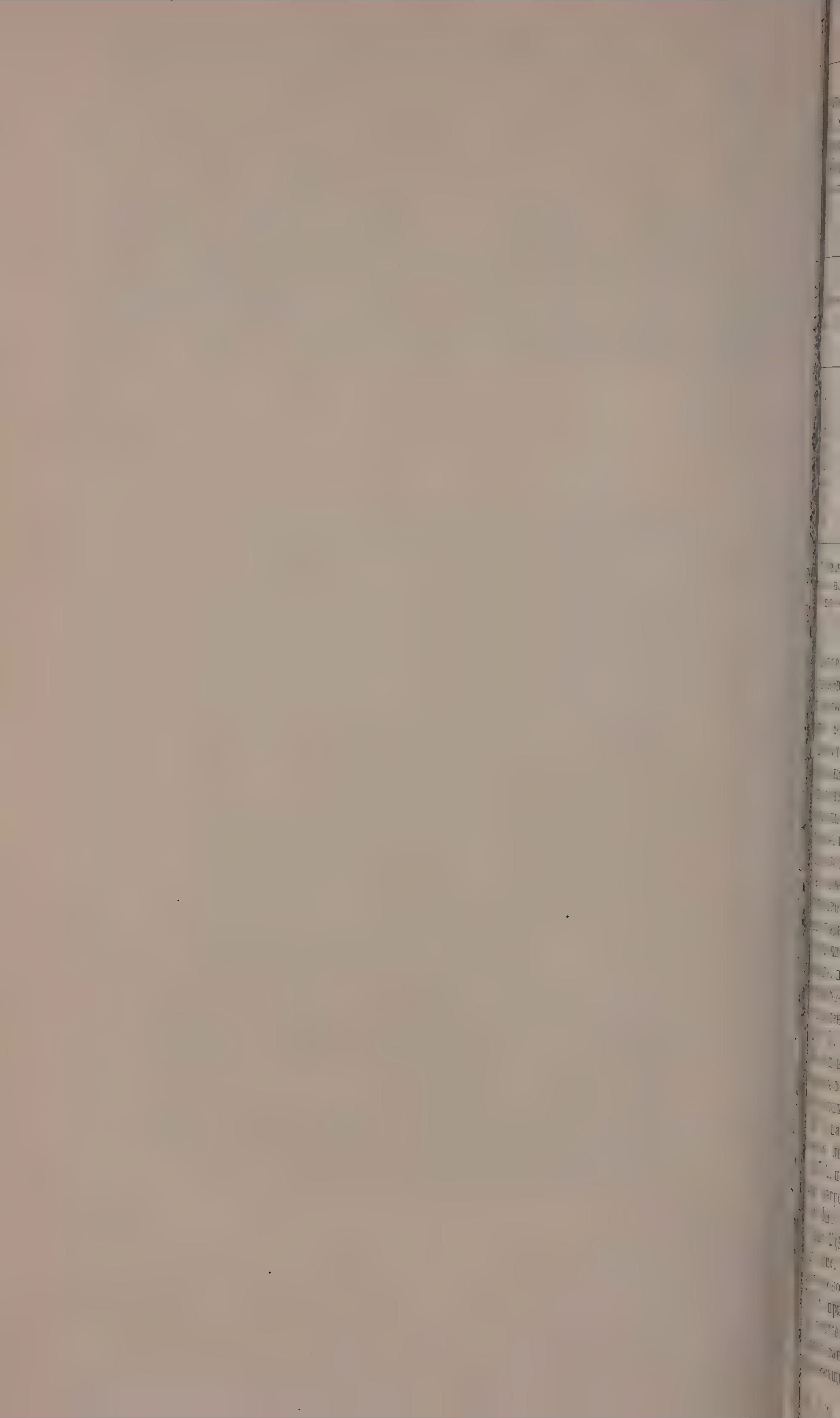


Рис. 1. Микрофотографии (×450) поверхности осадков марганца, полученных: *а* — из первой ванны и *б* — из второй ванны

Рис. 2. Рентгенограммы от осадков марганца. Исходное состояние осадка: *1* — первой ванны, *2* — второй ванны. После нагрева в вакууме: *3*—125° С, 1,5 часа (первая ванна), *4*—140° С, 1,5 часа (вторая ванна), *5*—200° С, 2 часа (первая ванна), *6*—200° С, 2 часа (вторая ванна), *7*—500° С, 3 часа (первая ванна), *8*—500° С, 3 часа (вторая ванна), *9*—700° С, 1 час (первая ванна), *10*—700° С, 1 час (вторая ванна), *11* — рентгенограмма от железной основы (α = Fe) после нагрева при 1080° С в течение 5 мин., *12* — рентгенограмма от осадка марганца, полученного из второй ванны, толщиной 30 μ на α-Fe основе, после нагрева в вакууме при 1080° С в течение 5 мин. (вместо линий от α-Fe видны линии от γ-Fe, а также линии от MnO)



бическую решетку. Незначительное присутствие примесей в электроте ускоряет этот переход и даже совершенно подавляет образование модификации.

Изменение параметра кристаллической решетки α-марганца в зависимости от содержания водорода в осадке дано в табл. 1.

Таблица 1

мпература, °С	Марганец из первой ванны			Марганец из второй ванны		
	количество водорода, выделивш. из осадка, $см^3/г$	количество водорода в осадке, $см^3/г$	параметр решетки, Å	количество водорода, выделивш. из осадка, $см^3/г$	количество водорода в осадке, $см^3/г$	параметр решетки, Å
20	0	5,7*	нкт**	0	7,7*	нкт
50	0	5,7	нкт	0	7,7	нкт
80	2,8	2,9	нкт	0,5	7,2	нкт
100	3,0	2,7	—	1,0	6,7	—
125	3,5	2,2	8,967	2,5	5,2	—
140	3,75	1,95	—	3,5	4,2	8,978
200	4,0	1,7	—	4,8	2,9	—
300	4,2	1,5	8,894	5,0	2,7	8,894

* Значение соответствует всему количеству водорода, выделяющемуся из осадка и его нагреве до 700° С.

** нкт — структура неявно кристаллического типа.

Нагрев осадков в вакууме ($p=10^{-3}$ *мм* рт. ст.) до 80—90° С не меняет нтгеновской картины, а при 100—125° С наблюдается появление линий, которые при 125—140° С получают свое полное выражение и соответствуют α-модификации марганца [рис. 2 (*3* и *4*)].

Сопоставление данных табл. 1 показывает различие как в отношении держания водорода, так и кинетики его выделения, для осадков марган, полученных из разных ванн. Из таблицы также видно, что параметр исталлической решетки α-марганца значительно увеличен: марганец первой ванны при 125° С содержал 2,2 $см^3/г$ водорода и имел $a = 8{,}967$ Å, да как марганец из второй ванны при 140° С содержал 4,2 $см^3/г$ водода и имел $a = 8{,}976$ Å. С повышением температуры нагрева до 300° С личество водорода в осадках уменьшается, чему соответствует и уменьшние параметра вплоть до нормальной его величины $a = 8{,}894$ Å.

Различие в кинетике выделения водорода заключается в том, что из рганца, полученного из первой ванны, основная масса водорода выделяя при 80—100° С, тогда как из марганца, полученного из второй ванны, выделение протекает в более широком интервале температур (от 80 200° С).

Исследование электролитических осадков марганца на медной основе, огретых в вакууме до 700° С, позволило выявить некоторые особенности руктурных изменений. Было установлено, что при нагреве этих осадков 500° С на рентгенограммах, наряду с линиями от α-модификации, появляются линии окисла MnO, имеющего кубическую решетку с $a = 4{,}437$ Å, причем содержание окисла в осадке растет с повышением температуры нагрева [рис. 2 (*8—10*)]. Интенсивность линий на рентгенограмх от MnO в осадке из первой ванны даже при 700° С остается небольй [рис. 2 (*9*)] по сравнению с интенсивностью от MnO в осадке из второй нны [рис. 2 (*10*)].

Интересно отметить, что повышение температуры нагрева с 500° С 700° С приводит вновь к увеличению параметра решетки α-марганца. На рентгенограммах рис. 2 (*8*, *9*) от осадков марганца, полученных первой ванны, кроме линий α-марганца и MnO, присутствуют линии, инадлежащие твердому раствору замещения марганца в меди, причем

с повышением температуры нагрева наблюдается смещение этих линий
их размытие.

При исследовании электролитических осадков марганца толщин
30 μ, полученных из второй ванны на железной основе (α-Fe), было об
ружено, что нагрев их до 1080° С в течение 5—14 мин. с последующ
медленным охлаждением в печи приводит к полному торможению распа
аустенита (γ-Fe) — вплоть до комнатной температуры [рис. 2 (*11*, *1*
Следует отметить, что при этом на рентгенограммах наряду с линия
от γ-Fe присутствуют и линии от MnO. В этом случае действие покрыт

Таблица 2

Условия электролиза			Форма марганца	Текстура	Степень совершенства текстуры
%	pH	D_k, А/дм²			
0,3	2,0	25	α	110	Слабая
0,3	3,0	25	α	100	Средняя
0,3	3,2	17	α	110	Средняя
0,3	4,2	25	нкт *	нет	—
0,5	3,0	25	α	111	Средняя
0	3,8—4,0	30	нкт	нет	—

* нкт — структура неявно кристаллического типа.

аналогично легированию стали марганцем, который, как известно, тор
зит распад аустенита. Настоящее наблюдение следует подвергнуть бо
глубокому изучению, так как оно может представить практический ин
рес.

Интересные изменения в строении осадков марганца возникают п
введении в раствор сернистого газа. Эти осадки *, в отличие от осадк
получаемых из ванн приведенного выше состава, при достаточной кисл
ности (pH>3,8) имеют явно кристаллическое строение и обнаружива
текстуру.

Условия получения этих осадков и установленная в них тексту
представлены в табл. 2.

Из данных таблицы видно, что тип текстуры в осадках марганца оп
деляется условиями электролиза. Увеличение температуры нагрева
700° С хотя и приводило к снижению степени совершенства текстуры
иногда и к появлению текстуры другого типа, однако строгой законом
ности влияния температуры установить не удалось. По-видимому, в эт
случае текстура, образующаяся в процессе электроосаждения марган
является текстурой роста.

Осадки, полученные из электролитов с pH≈4,0 и выше, независи
от других условий электролиза, как правило, имели структуру неяв
кристаллического типа. В результате нагрева этих осадков в вакууме
125° С обнаруживается структура α-марганца, причем текстура отсут
вует.

Обсуждение результатов

Экспериментальные данные показывают, что при электроосажде
марганец может быть получен в виде двух аллотропических форм, а им
но: α-марганец и γ-марганец. Условия получения и поведение γ-моди
кации марганца, установленные в данной работе, хорошо согласуютс
данными работ [5—9]. Из литературных данных также известно, что
марганец является устойчивой модификацией при высоких темпера

* Образцы для рентгенографического исследования нам были любезно пр
ставлены А. Т. Санжаровским.

ах, т. е. при 1100—1191° С и выше. Причем до сих пор в чистом виде отсутствие примесей других металлов эта модификация не может быть охранена при закалке от этих температур до комнатной [11, 12]. В электролитическом марганце эта форма, как было показано, после нагрева в вакууме при 125—140° С необратимо переходит в α-форму.

В работах [7, 13—19] γ-модификацию марганца рассматривают как лектронное соединение, родственное таким соединениям, как Ag_3Al, u_5Si, Cu_2Mg и Cu_5Zn_8. Они считают, что в кристаллической решетке марганца электроны неравномерно распределены между атомами, т. е. асть атомов имеет избыток электронов, а часть атомов — их недостаток.

Образующаяся α-модификация марганца, как при электролизе, а также в результате перехода из γ-модификации, является, согласно нашим сследованиям, твердым раствором внедрения водорода в α-марганец. рисутствие атомов водорода в значительном количестве в кристаллической решетке α-марганца (содержание водорода в осадке, полученном из рвой ванны, равно 5,7 *см³/г*, а в осадке, полученном из второй ванны, авно 7,7 *см³/г*) вызывает, по-видимому, не только нарушение в распределении электронов между атомами марганца, но и смещение самих атомов из своих положений. Как следствие этого, твердый раствор в данном учае является разупорядоченным и дифракция рентгеновских лучей его кристаллической решетки подобна дифракции от аморфных ществ [рис. 2 (*1*, *2*) и рис. 3 (*1*)].

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о влиянии присутвия в растворе глицерина на характер превращений в осадках марганца. рисутствие глицерина в электролите приводит к образованию осадков арганца с большим содержанием в них водорода. Добавка глицерина медляет, в процессе нагрева осадков в вакууме, возврат решетки марганца к нормальному ее состоянию (табл. 1) и способствует при льнейшем нагреве образованию MnO [рис. 2 (*8*)]. По-видимому, последму благоприятствует наличие в осадке продуктов распада глицерина, разующихся в процессе электролиза и нагрева. О большем содержаи MnO в осадках, полученных в присутствии глицерина, свидетельвует большая интенсивность линий, соответствующих MnO, по сравнею с картиной от осадков из первой ванны [рис. 2 (*9*, *10*)].

Образование при высоких температурах нагрева твердого раствора амещения) марганца в меди происходит в результате диффузии атомов покрытия в медную основу. С повышением температуры количество омов марганца в решетке твердого раствора возрастает, что приводит искажению решетки и соответственно к размытию линий на рентгеноаммах [рис. 2 (*7* и *9*)].

Отмеченное выше полное торможение распада аустенита (γ-Fe) в елезной основе (α-Fe) под слоем электролитического марганца при медином охлаждении с 1080° С объясняется диффузией в него атомов марнца, которая по своему воздействию подобна легированию стали марганм. Как известно, легирование стали марганцем тормозит распад аустета в ней.

Благодарим проф. К. М. Горбунову за внимание и помощь, оказанные и выполнении и обсуждении данной работы.

Выводы

1. Проведено рентгенографическое исследование электролитических адков марганца, полученных из сульфатных ванн без добавки и с добавкой глицерина.

2. Показано, что при электролизе марганец может возникать как в так и в γ-модификациях. γ-Марганец получается из ванн без добавки и определенных условиях электролиза и представляет собою крайне устойчивую модификацию, переходящую необратимо в α-форму в тече-

ние нескольких часов. Незначительное присутствие примесей в электр… лите ускоряет этот переход и даже совершенно подавляет образовани… γ-модификации марганца.

3. Образующийся при электролизе, как непосредственно, так и в р… зультате перехода из γ-модификации, марганец может быть рассматривае… как твердый раствор внедрения водорода в α-марганец с сильно искаже… ной кристаллической решеткой. Дифракционная картина от такого оса… ка в исходном состоянии подобна картине от аморфных веществ, котора… обусловлена как неравномерным распределением электронов между ат… мами марганца в кристаллической решетке, так и смещением атомов и… своих положений, возможного ввиду большого содержания в решет… атомов водорода. При нагреве в вакууме происходит распад твердого ра… твора, сопровождающийся уменьшением параметра его кристаллическо… решетки.

4. Добавка глицерина в электролит приводит к увеличению содержани… в марганце водорода. При нагреве этих осадков возврат решетки α-мар… ганца к нормальному состоянию оказывается замедленным. Наряду … этим при нагреве в осадках обнаруживается MnO.

5. Обнаружено тормозящее влияние покрытий марганца на распад пр… медленном охлаждении аустенита, возникающего в железной осно… (α-Fe) при нагреве образцов при 1080° С, аналогичное легированию ста… ли марганцем.

6. Установлено, что вид текстуры в электролитических осадках мар… ганца, полученных в присутствии SO_2, определяется условиями электр… лиза. Текстура, образующаяся в процессе электроосаждения марганц… является текстурой роста, изменение степени ее совершенства при нагре… не обнаруживает определенной закономерности. Осадки марганца, полу… ченные из электролитов с pH$\geqslant$4,0, независимо от других условий элек… тролиза, как правило, имеют структуру неявно кристаллического тип… которая при нагреве в вакууме до 125° С переходит в нетекстурированну… α-модификацию марганца.

7. Предложена новая методика расчета параметра решетки кристалл… кубической сингонии из рентгенограмм, полученных от плоских поликри… таллических образцов.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
12.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. К. М. Горбунова, О. С. Попова, А. А. Сутягина, Ю. М. Пол… каров, Рост кристаллов, Изд-во АН СССР, Москва, 1957, 58—66.
2. К. М. Горбунова, А. А. Сутягина, К. П. Лебедев… Ю. М. Полукаров. Тр. Совещания по вопросам влияния поверхностно-а… тивных веществ на электроосаждение металлов, Гос. изд. полит. и науч. лит… ЛатССР, Вильнюс, 1957, стр. 49—62.
3. В. П. Моисеев и О. С. Попова, Изв. АН СССР, Сер. физ., **20**, 64… 1956.
4. О. С. Попова и К. М. Горбунова, Ж. физ. химии, **32**, 2020, 1958.
5. A. F. Westgren и G. Phragmen, Z. f. Physik. **33**, 777, 1925.
6. A. J. Bradley, Phyl. Mag., 50, 1018, 1925.
7. A. J. Bradley, I. Ihewlis, Pros. of. Roy. Soc., **A115**, 456, 1927.
8. J. Koster, The Electrochem. Soc., 146, 1946.
9. R. S. Dean «Electrolytic Manganese and Its Alloys», 1952.
10. R. S. Dean, J. Trans. Am. Soc. f. Met., **29**, 881, 1941.
11. G. D. Preston, Phyl. Mag., **5**, № 33, 1198, 1928.
12. S. Sekito, Z. f. Krist., **72**, 406, 1930.
13. M. L. Gayler, J. Iron a. Sfell Inst., **115**, № 1, 393, 1927.
14. M. L. Gayler, Nature, **124**, 840, 1929.
15. E. Persson, E. Öhmen, Nature, **124**, 333, 1929.
16. E. Persson, Z. f. Phys. Chem., **9B**, № 1, 25, 1930.
17. G. Hägg, Z. f. Phys. Chem., **6B**, 221, 1929.
18. A. F. Westgren a. G. Phragmen, J. Trans. Far. Soc., **25**, 379, 1929.
19. V. Griffiths a. H. O. Neill, J. Inst. of. Met. **85**, № 3, 105, 1956.

X-RAY STUDY OF ELECTROLYTIC MANGANESE DEPOSITS

V. P. Moiseev **and** ***O. S. Popova*** (*Moscow*)

Summary

An x-ray study has been made of the electrolytic deposits of manganese obtained om sulfate baths both with and without addition of glycerine. During electrolysis both and γ modifications of manganese can be formed. The amount of hydrogen in the precitate and the kinetics of the phase transitions on heating depend upon the bath compoion. It has been suggested that hydrogen is incorporated in α-manganese to form solid solution. Manganese coatings have been shown to have an inhibiting effect on the composition of austenite during slow cooling from high temperatures analogous to the loying of steel by manganese. A «growth texture» has been established in these deposits, s appearance depending upon the conditions of electrolysis. At pH $\geqslant$4.0 deposits are rmed, characterized by an implicit crystalline structure that passes over on heating vacuum to a non-structurized α-Mn modification. A new formula has been proposed r calculating the parameter of the cubic lattice from x-ray diagrams obtained from ane polycrystalline specimens.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИЭФИРА ЭЙКОЗАНДИОЛА И ДЕКАМЕТИЛЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Ю. В. Мнюх

Исследование структуры линейных полиэфиров с весьма больши числом CH_2-групп, приходящихся на один атом кислорода молекулярнс цепи, преследовало две основные цели. Поскольку можно было с уверен ностью ожидать, что такие полиэфиры должны быть в основном изострук турны с полиэтиленом, было интересно проверить работу [1] **. В это работе была установлена структура полиэтилена, однако объяснени ненормально больших расхождений между измеренными и вычисленным интенсивностями не являются убедительными. Другой нашей целью был выяснение на примере полиэфира эйкозандиола и декаметилендикарбон вой кислоты, какими особенностями обладает упаковка молекул в си стемах, отличающихся от полиэтилена только тем, что в их молекуляр ной цепочке появляется небольшое количество периодически располо женных атомов кислорода,

Стерические препятствия при упаковке молекулярных цепей полиэфи ра в ромбической подъячейке *** могут быть обусловлены в основном лиш атомами кислорода O_1 (см. рис. 1), в то время как атомы кислорода O_2 и п своему расположению, и по рассеивающей способности как бы подме няют собой CH_2-группы плоско-зигзагообразной цепочки ****. При этом опираясь на опыт органической кристаллохимии [3], мы полагали, чт полярность связи C=O не оказывает влияния на упаковку молекул (п крайней мере в пределах точности теории плотной упаковки).

Экспериментальная часть

Рентгенограммы полиэфира эйкозандиола и декаметилендикарбоново кислоты были получены на порошковых камерах большого радиуса применением K_α-излучения Cu, монохроматизированного отражение от кристалла пентаэритрита. Они демонстрировали чрезвычайно высоку «степень кристалличности» и мало отличались от рентгенограмм обычны низкомолекулярных органических кристаллов.

Структура имеет ромбическую подъячейку с параметрами

$$a = 7{,}407 \pm 0005\ \text{Å},\ b = 4{,}975 \pm 0{,}005\ \text{Å},$$
$$c = 2{,}513 \pm 0{,}005\ \text{Å},$$

близко совпадающими с параметрами элементарной ячейки полиэтилена найденной в [1] : $a = 7{,}40$ Å; $b = 4{,}93$ Å; $c = 2{,}534$ Å.

Таким образом, полиэфир в основном сохраняет упаковку полиэти лена. Такую структуру можно назвать псевдополиэтиленовой, так ка истинная элементарная ячейка полиэфира имеет длинный период вдол молекулярной цепи и проявляется в виде «сверхструктуры», образован ной узором из атомов кислорода, в какой-то степени нарушающим поли этиленовое строение полиэфира. Отражения, определяемые расположение

* См. [6].

** См. также [2].

*** Подъячейка строится на векторах повторяемости метиленовых групп.

**** Межатомное расстояние C — O-связи (1,43 Å) несколько меньше межатом ного расстояния C — C-связи (1,53 Å).

эмов кислорода, хорошо выявляются на рентгенограммах полиэфиров олее короткой повторяемой единицей, но отсутствуют у рассматриемого здесь полиэфира ввиду относительно малого числа атомов кислода в молекулярной цепи. Несмотря на отсутствие экспериментального териала, необходимого для установления истинной элементарной эйки, имеется возможность сравнить упаковку полиэфира и полиэтиa в плоскости xy, перпендикулярной оси молекулярной цепи.

Расчет сечения $z = 1/2$ ряда межатомных векторов по эксперименталым данным, приведенным в табл. 1, не дал ожидаемого результата вслед-

Таблица 1

Межплоскостные расстояния (Å)		Индексы		$F_{выч}$ в произвольных единицах	$F_{изм}$ в произвольных единицах
измер.	вычисл.	$(hk0)$	(hkl)		
4,133	4,130	110		79,3	93,0
3,711	3,704	200		77,9	70,4
2,974	2,971	210		13,3	17,9
2,487	2,487	020		36,7	38,8
2,364	2,358	120		13,9	15,7
2,247	2,244		011	31,6	35,1
2,215	2,212	310		31,4	33,7
2,146	2,147		111	—15,1	—17,6
2,072	2,079		201	—23,3	—34,0
	2,065	220		20,1	25,8
1,919	1,919		211	21,5	21,5
1,850	1,852	400		30,5	25,0
1,752	1,752	320		17,5	15,4
1,718	1,719		121	28,4	24,3
1,659	1,660		311	—18,9	—17,2
1,619	1,618	130		11,1	18,0
1,593	1,595		221	—11,6	— 8,5
1,514	1,514	230		14,5	11,9
1,487	1,491		401	—19,8	—19,0
	1,486	420		10,1	10,9
1,436	1,436		321	15,5	13,5
1,416	1,419	510		14,8	12,9
1,382	1,384		031		
	1,378	330			
1,295	1,296		231	19,0	14,6
1,274	1,273	520		15,8	14,7
1,253	1,256		002	—41,4	—46,8
1,234	1,234	600; 430			
1,200	1,202		112		—10,0
	1,198	610			10,0
1,185	1,190		202	—20,3	—15,7
1,104	1,105	620; 530	141		

вие слияния максимумов. Поэтому был произведен расчет сечения $= 1/4$ электронной плотности. Интенсивности измерялись микрофотометм МФ-4 с применением калибровочной кривой, построенной по маркам чернения. Знаки структурных амплитуд для первого приближения были яты из работы по структуре полиэтилена. Предварительно они были подэгнуты проверке прямым методом. Этим же методом были определены достающие знаки структурных амплитуд. Как известно из теории пряго метода определения знаков структурных аплитуд *, при выполнеи неравенства $|\hat{F}_н \cdot \hat{F}_к \cdot \hat{F}_{н+к}| > 1/8$ произведение входящих в него единчных структурных амплитуд достоверно положительно. При помощи ого неравенства была определена достоверно опорная группа из 13 зна-

* См., например, [4].

ков. Остальные знаки были найдены методом Захариасена. Все знаки ок зались правильными, за исключением знака F_{221}.

Последовательные приближения оказались ненужными. Разумее ся, определить знаки можно было бы и расчетом структурных амплиту однако казалось интересным показать справедливость закона о преимущ ственной положительности структурных произведений [4] для случа простой структуры, когда основные предпосылки статистической теорı не выполняются.

Расчет сечения электронной плотности (рис. 2) дал следующие резул таты: угол $\varphi_в$ между плоскостью зигзага углеродной цепи и осью y (рис. равен 36°; расстояние между двумя сосе ними атомами углерода в молекулярной п почке равно 1,40 Å (вместо обычной велич ны 1,52—1,53 Å). Не следует думать, что С— расстояние 1,40 Å реально осуществляет в структуре. Причиной кажущегося сближ ния является взаимное наложение максим мов электронной плотности двух соседних ат мов углерода в цепи. Мы убедились в это произведя графическое сложение этих ма симумов (взятых из карты электронной пло ности), поместив их на нормальном расст янии 1,52 Å друг от друга. Эффект кажущ гося сближения максимумов, конечно, не м жет повлиять на правильность определен угла $\varphi_в$. Поэтому координаты атома углер да были нами приняты, исходя из угла $\varphi_в$ = 36° и С—С расстояния, равного 1,52 Å $x_C = 0,034$; $y_C = 0,069$.

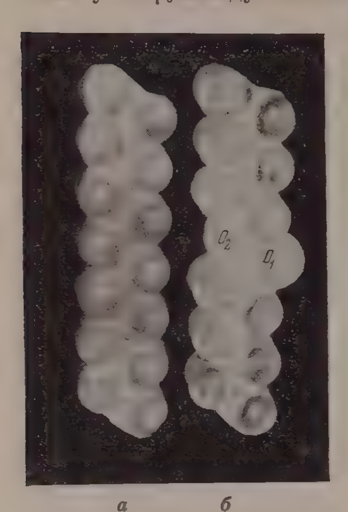


Рис. 1. Модели молекулярной цепи: *а* — полиэтилена, *б* — полиэфира

Координаты атомов водорода были ра считаны, исходя из межатомного С—Н ра стояния 1,08 Å и тетраэдрического уг Н—С—Н. Заметим, что учет атомов водоро при вычислении структурных амплитуд нос характер поправки, поэтому было достаточно знания приближенн значений их координат.

В табл. 1 приведены измеренные и вычисленные значения структурн амплитуд в произвольной шкале, в которые была введена поправка на те ловые колебания в виде $e^{-B \sin^2 \theta}$, где $B = 1$.

Таблица 2

Единичная структурная амплитуда	С учетом атомов водорода	Без учета атомов водорода	$\hat{F}$ с учетом / $\hat{F}$ без учета
$\hat{F}_{011}$	0,455	0,300	1,52
$\hat{F}_{111}$	0,274	0,165	1,66
$\hat{F}_{201}$	0,438	0,338	1,30
$\hat{F}_{211}$	0,368	0,266	1,38

По данным табл. 1 подсчитан фактор достоверности

$$\frac{\Sigma |F_{изм} - F_{выч}|}{\Sigma |F_{изм}|} = 14\%.$$

В работе [1] для структуры полиэтилена были получены большие ра хождения между измеренными и вычисленными интенсивностями и сдела попытка теоретически обосновать их анизотропией тепловых колебаний

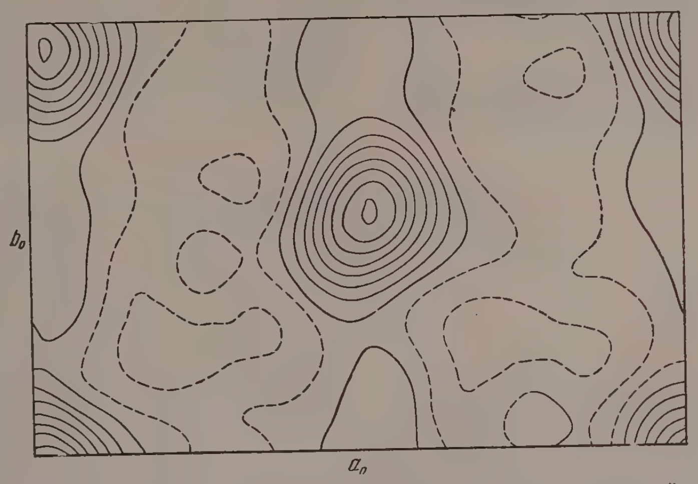


Рис. 2. Сечение ab ряда электронной плотности ромбической подъячейки полиэфира

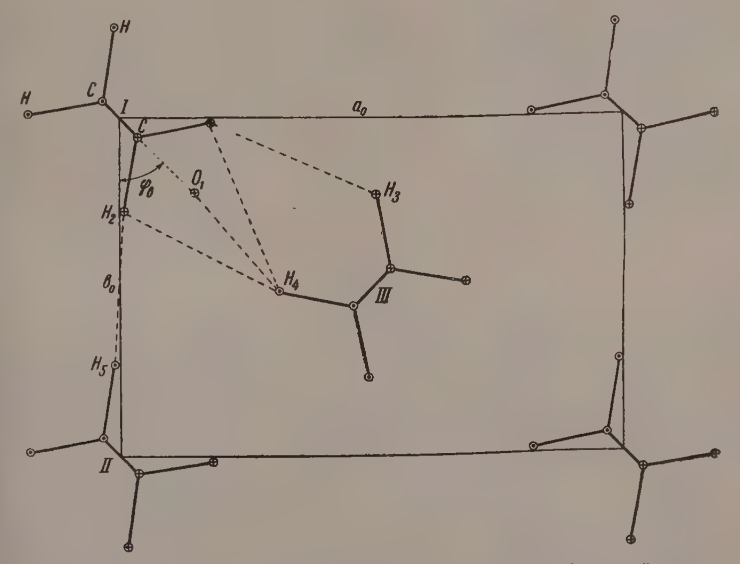


Рис. 3. Схема межмолекулярных расстояний в ромбической подъячейке. Оси молекул перпендикулярны плоскости чертежа

несферичностью электронного облака CH_2-групп. Между тем, причина этих расхождений кроется в неучете атомов водорода в расчетных зна- чениях интенсивностей. В подтверждение сказанного приводится табл. 2 в которой даны значения единичных структурных амплитуд, рассчитанны с учетом и без учета атомов водорода для четырех наиболее выпадающи (получивших в работе [1] завышен- ные значения) точек эксперименталь ной атомной кривой полиэтилен $f^{эксп}(CH_2) = F/\hat{F}$.

Как видно из таблицы, учет ато мов водорода приводит к существен ному увеличению заниженных зна чений $\hat{F}$. Это делает беспредметным рассуждения [1] о причинах выпа дения ряда точек на кривой $f^{эксп}(CH_2)$

Относительно причин иного по ворота молекулярных цепей у поли эфира, по сравнению с полиэтиленом приведем следующие соображения С точки зрения теории плотной упа ковки параметры элементарной ячей ки и угол $\varphi_b = 41{,}2°$, найденны экспериментально в [1] для струк туры полиэтилена, находят себе есте ственное истолкование. Однако введе ние в молекулярную цепь атома кис лорода O_1 привело бы в этом случае большим стерическим затруднениям вследствие сильного сокращения меж молекулярного расстояния O_1———H_4. Это иллюстрирует табл. 3, в кото рой приведены значения кратчайших межмолекулярных расстояний дл двух случаев: $\varphi_b = 41{,}2°$, имеющего место в структуре полиэтилена, и реаль но осуществляющегося угла 36°. Угол $\varphi_b = 36°$ является компромиссным уменьшение его вызвало бы слишком сильное сокращение межмолеку лярного расстояния H_1———H_3, а увеличение — межмолекулярног расстояния O_1———H_4.

Таблица 3

Межмолекулярные расстояния в структуре полиэфира (Å)

d_{H---H}	$\varphi = 41{,}2°$	$\varphi = 36°$
H_1 — — — H_3	2.48	2.36
H_1 — — — H_4	2.92	2.93
H_2 — — — H_4	2.86	3.04
H_2 — — — H_5	2,43	2,42
O_1 — — — H_4	2.16	2.36

Примечания. 1) Обычное значение межмолекулярного расстояния O — — — H равно 2,53 Å. 2) В структурах, образованных цепочечными молекулами, кратчайшие H — — — H расстояния составляют величину от 2.40 до 2.60 Å при комнатной температуре. 3) Причина аномального увеличения межмолекулярных расстояний H_1— — —H_4 и H_2 — — — H_4 подробно рассматривается в [5].

Работа была выполнена под руководством проф. А. И. Китайгоро ского, которому автор выражает глубокую благодарность.

Выводы

Линейные полиэфиры с малым числом атомов кислорода, приходя щихся на одну структурную единицу молекулярной цепи, имеют псевдо полиэтиленовую ромбическую подъячейку. На основании расчета сечени ряда электронной плотности выяснено, что поворот цепей в элементарн ячейке полиэфира отличается от полиэтилена таким образом, что обеспечи вает возможность внедрения атома кислорода в структуру полиэтиленово типа. При этом межмолекулярные расстояния приобретают компроми сные значения. Выяснено, что большие расхождения между $\hat{F}_{выч}$ $\hat{F}_{изм}$ в работе по структуре полиэтилена объяснены автором ошибочно вызваны неучетом атомов водорода.

Академия наук СССР
Институт элементоорганических соединений

Поступила
13.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

C. W. Bunn, Trans. Faraday Soc., **35**, 482, 1939.
Б. К. Вайнштейн и З. Г. Пинскер, Докл. АН СССР, **72**, 59, 1950.
А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Академиздат, 1955.
А. И. Китайгородский, Кристаллография, **1**, 14, 1956; **2**, 352, 1957.
А. И. Китайгородский и Ю. В. Мнюх, Докл. АН СССР, **121**, 291, 1958.
Ю. В. Мнюх, Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, № 10, 1276, 1958.

X-RAY ANALYSIS OF THE POLYESTER OF EICOSANDIOL AND DECAMETHYLENEDICARBOXYLIC ACID

Yu. V. Mnyukh (*Moscow*)

Summary

Linear polyesters with few oxygen atoms per molecular chain unit possess a pseudo- ythene rhombic subcell. Based on calculation of the xy-electron density section ias been established that the bend of the chain in the elementary polyester unit in trast to polythene makes it possible for an oxygen atom to be incorporated into the ythene type of structure. The intermolecular distances than assume intermediate ues. The explanation given by Bunn in his work on polythene structure as to the large iations between $\hat{F}_{calc}$ and $\hat{F}_{obs}$ has been found to be erroneous owing to neglect the hydrogen atoms.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

II. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ СИЛЬНО РАЗБАВЛЕННЫХ АМАЛЬГА ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ 22°С

П. П. Пугачевич и О. А. Тимофеевичева

Поверхностное натяжение разбавленных амальгам изучалось Шми том [1], В. К. Семенченко, Б. П. Берингом и Н. Л. Покровским [2], а так Конвером [3]. Однако результаты, полученные этими исследователям как мы указывали в работах [4, 5], не были однозначными и в некоторы случаях отличались не только по величине, но и по знаку эффекта. П ознакомлении с работами [1—3] создавалось впечатление, что в силь разбавленных металлических растворах адсорбционные явления не по чиняются уравнению Гиббса и что к ним нельзя применить молекулярну теорию поверхностных явлений, разработанную В. К. Семенченко [6

Нам всегда казалось, что различия в экспериментальных результ тах, полученных в работах [1—3], связаны не с особенностями взаимоде ствия молекул растворителя и растворенного вещества в разбавленн растворах, как это считает Конвер [3], но являются, скорее всего, следс вием применения малонадежных методов исследования поверхностно натяжения [1, 3] или грубых препаративных приемов, допускавших ок ление амальгам, загрязнение их парами воды, органических веществ, в куумной смазкой [2, 3] и т. д.

Мы предприняли исследования поверхностного натяжения силь разбавленных амальгам с целью выяснения применения теории В. Семенченко к предельноразбавленным металлическим растворам. В св зи с этим была разработана [7] прежде всего такая методика приготов ния амальгам, которая позволяла получать их в условиях высокого ва ума, причем загрязнения амальгам парами вакуумной смазки, окисла щелочных металлов и прочее практически исключались. В результа были получены амальгамы, поверхностное натяжение которых в предел ошибки опыта не менялось с течением времени.

Экспериментальная часть

Измерение поверхностного натяжения приготовленных амальг производилось методом максимального давления в капле в комбини ванном приборе, который был описан нами ранее в работах [8]. Расче поверхностного натяжения производились по формуле Кантора [9], пр чем для этого, как известно, надо было знать плотность исследуем раствора при температуре опыта. Мы не производили измерения пл ности амальгам и рассчитывали их поверхностное натяжение по пл ности ртути (в нижеприводимых таблицах эта величина обозначена как а также в предположении справедливости закона аддитивности удельн объемов и обозначали найденную таким способом величину поверхно ного натяжения амальгамы как σ_1. Результаты наших исследован помещены в табл. [1—3].

Эти результаты говорят о том, что, в соответствии с требования теории В. К. Семенченко [6], поверхностная активность щелочных мет лов на ртути возрастает от натрия к цезию и в области предельно-разб

Таблица 1

Поверхностное натяжение амальгам щелочных металлов при 22° С

Амальгама натрия

[Ко]нцентрация натрия, ат.%	σ, дин/см	σ_1, дин/см	σ_{1p}, дин/см	$\Delta\sigma_1 = \sigma_1 - \sigma_{1p}$ дин/см
00000	463,1	—	—	—
00080	460,4	460,4	462,7	—2,3
00421	459,2	459,2	461,1	—1,9
00843	458,5	458,5	459,3	—0,8
0106	457,8	457,8	458,6	—0,8
0148	456,9	456,9	457,1	—0,2
0184	456,3	456,2	455,8	+0,4
0231	455,7	455,7	454,5	+1,2
0273	454,4	454,4	453,3	+1,1
0313	454,0	454,0	452,3	+1,7
0353	452,6	452,6	451,4	+1,2
0405	452,5	452,4	450,2	+2,2
0485	450,2	450,1	448,7	+1,4
0568	448,2	448,1	447,3	+0,8
0682	445,3	445,3	445,7	—0,4
0802	444,3	444,2	444,2	0,0
0931	442,6	442,5	442,9	—0,4
105	441,4	441,3	441,8	—0,5
117	440,5	440,5	440,8	—0,3
129	439,7	439,6	439,9	—0,3
148	439,0	438,9	438,8	+0,1
164	438,0	437,9	437,9	0,0
183	437,4	437,3	437,0	+0,3
201	436,5	436,4	436,3	+0,1
222	436,0	435,9	435,5	+0,4
240	435,4	435,2	434,9	+0,3
259	434,8	434,7	434,3	+0,4
284	432,9	432,7	433,7	—1,0
303	434,1	433,9	433,2	+0,7
331	432,7	432,5	432,6	—0,1
356	432,3	432,1	432,1	0,0
384	431,9	431,7	431,6	+0,1
416	431,9	431,7	431,1	+0,6
448	430,9	430,6	430,6	0,0
482	430,4	430,1	430,2	—0,1
518	430,2	429,8	429,7	+0,1
552	429,6	429,2	429,3	—0,1
586	429,6	429,2	428,9	+0,3
627	429,5	429,1	428,5	+0,6
669	428,7	428,3	428,1	+0,2
717	428,2	427,7	427,7	0,0
769	428,0	427,5	427,3	+0,2
834	427,5	427,0	426,8	+0,2
909	426,7	426,1	426,3	—0,2
993	426,1	425,5	425,7	—0,2
097	425,9	425,2	425,1	+0,1
214	425,5	424,7	424,4	+0,3
350	424,6	423,7	423,8	—0,1
487	424,2	423,3	423,1	+0,2
635	423,4	422,4	422,5	—0,1
793	423,0	421,9	421,9	0,0
974	422,2	420,9	421,2	—0,3
176	422,1	420,7	420,6	+0,1
373	421,6	420,1	420,0	+0,1
592	420,6	419,0	419,3	—0,3
832	420,1	418,7	418,7	0,0
972	420,1	418,3	418,4	—0,1
				$\Delta\sigma_{1cp} = \pm 0,5$

Амальгама калия

Концентрация калия или цезия, ат.%	σ, дин/см	σ_1, дин/см	σ_{1p}, дин/см	$\Delta\sigma_1 = \sigma_1 - \sigma_{1p}$ дин/см
0,000000	462,0	—	—	
0,000030	441,4	441,4	445,5	—4,1
0,000249	426,0	426,0	421,0	+5,0
0,000463	422,2	422,2	416,6	+5,6
0,000722	420,3	420,3	414,5	+5,8
0,00113	416,6	416,6	412,8	+3,8
0,00194	414,0	414,0	411,2	+2,8
0,00342	410,8	410,7	409,5	+1,2
0,00550	406,9	406,9	407,9	—1,0
0,00844	404,1	404,0	406,0	—2,0
0,0123	401,4	401,2	403,8	—2,6
0,0173	399,2	399,0	401,5	—2,5
0,0236	396,3	396,1	398,9	—2,8
0,0318	394,4	394,0	396,1	—2,1
0,0399	393,0	392,6	393,8	—1,2
0,0488	391,4	390,8	391,7	—0,9
0,0594	389,8	389,1	389,6	—0,5
0,0710	388,5	387,7	387,7	0,0
0,0847	386,8	385,9	385,8	+0,1
0,1019	385,7	384,6	383,9	+0,7
0,1242	383,9	382,6	382,0	+0,6
0,1484	383,1	381,5	380,4	+1,1
0,1766	381,1	379,2	378,9	+0,3
0,2064	380,7	378,4	377,7	+0,7
0,2368	378,6	376,0	376,7	—0,7
0,2708	378,5	375,5	375,8	—0,3
				$\Delta\sigma_{1cp} = \pm 1,9$

Амальгама цезия № 1

Концентрация калия или цезия, ат.%	σ, дин/см	σ_1, дин/см	σ_{1p}, дин/см	$\Delta\sigma_1 = \sigma_1 - \sigma_{1p}$ дин/см
0,000000	461,6	—	—	—
0,000028	404,7	404,7	403,6	+1,1
0,000033	401,5	401,5	400,8	+0,7
0,000039	396,4	396,4	397,7	—1,3
0,000044	395,1	395,1	395,8	—0,7
0,000048	392,8	392,8	394,2	—1,4
0,000052	390,9	390,9	392,7	—1,8
0,000059	389,9	389,9	391,1	—1,2
0,000066	388,0	388,0	389,3	—1,3
0,000072	387,2	387,2	388,1	—0,9
0,000081	385,5	385,5	386,1	—0,6
0,000095	384,6	384,6	384,7	—0,1
0,000108	382,7	382,7	383,2	—0,5
0,000124	381,6	381,6	381,8	—0,2
0,000140	379,9	379,9	380,5	—0,6
0,000160	378,9	378,9	379,2	—0,3
0,000178	378,7	378,7	378,2	+0,5
0,000195	377,5	377,5	377,4	+0,1
0,000213	377,0	377,0	376,7	+0,3
0,000233	375,9	375,9	375,8	+0,1
0,000251	375,5	375,5	375,2	+0,3
0,000269	374,7	374,7	374,7	0,0
0,000273	373,7	373,7	374,5	—0,8
0,000277	374,3	374,3	374,4	—0,1
0,000280	374,8	374,8	374,3	+0,5
0,000284	374,2	374,2	374,2	0,0
0,000288	374,6	374,6	374,1	+0,5
0,000293	374,6	374,6	374,0	+0,6
0,000297	373,4	373,4	373,9	—0,5

Таблица 1 (продолжение)

Концентрация цезия, ат.%	σ, дин/см	σ_1, дин/см	σ_{1p}, дин/см	$\Delta\sigma_1 = \sigma_1 - \sigma_{1p}$ дин/см	Концентрация цезия, ат.%	σ, дин/см	σ_1, дин/см	σ_{1p}, дин/см	$\Delta\sigma_1 = \sigma_1 -$ дин/см
0,000301	374,0	374,0	373,7	+0,3	0,000836	365,6	365,6	365,3	+0,3
0,000306	373,4	373,4	373,6	—0,2	0,000932	364,7	364,7	364,4	+0,3
0,000312	373,2	373,2	373,4	—0,2	0,00104	363,5	363,5	363,5	0,0
0,000320	373,2	373,2	373,2	0,0	0,00118	363,0	363,0	362,5	+0,5
0,000329	373,1	373,1	373,0	+0,1	0,00132	361,5	361,5	361,6	—0,1
0,000340	372,8	372,8	372,7	+0,1	0,00147	361,5	361,5	360,8	—0,7
0,000353	371,7	371,7	372,4	—0,7	0,00164	360,7	360,7	359,9	+0,8
0,000368	371,2	371,2	372,0	—0,8	0,00182	359,7	359,7	359,1	+0,6
0,000387	371,6	371,6	371,6	0,0	0,00200	358,2	358,2	358,4	—0,2
0,000413	371,5	371,5	371,1	+0,4	0,00220	357,8	357,7	357,7	0,0
0,000442	370,8	370,8	370,6	+0,2	0,00241	357,4	357,4	357,1	+0,3
0,000474	370,8	370,8	370,0	+0,8	0,00262	356,5	356,4	356,6	—0,2
0,000513	370,0	370,0	369,4	—0,6	0,00283	355,6	355,5	356,1	+0,6
0,000557	369,4	369,4	368,7	+0,7	0,00305	355,2	355,2	355,6	—0,4
0,000614	368,2	368,2	367,9	+0,3	0,00323	351,1	355,0	355,2	—0,2
0,000679	367,3	367,3	367,1	+0,2					$\Delta\sigma_{1ср} = \pm$[illegible]
0,000754	366,7	366,7	366,2	+0,5					

Таблица 2

Поверхностное натяжение амальгам цезия № 2 и № 3

Концентрация цезия, ат.%	σ, дин/см	σ_1, дин/см	Концентрация цезия, ат.%	σ, дин/см	σ_1, дин/см
		Амальгама цезия № 2			
0,000000	462,0	—	0,00520	350,7	350,7
0,000080	385,8	385,8	0,00598	349,7	349,6
0,000160	378,4	378,3	0,00678	348,6	348,5
0,000241	375,3	375,3	0,00776	347,6	347,5
0,000421	372,1	372,1	0,00885	346,5	346,4
0,000562	369,0	369,0	0,0100	345,0	344,9
0,000722	366,4	366,4	0,0114	344,2	344,0
0,000903	364,2	364,2	0,0128	343,4	343,2
0,00112	363,4	363,4	0,0145	342,3	342,1
0,00136	362,0	362,0	0,0164	340,8	340,5
0,00162	360,4	360,5	0,0186	340,0	339,7
0,00197	359,1	359,1	0,0211	339,2	338,9
0,00233	357,2	357,2	0,0240	338,1	337,7
0,00273	356,0	356,0	0,0274	337,1	336,7
0,00317	354,4	354,3	0,0310	335,9	335,4
0,00357	353,8	353,8	0,0350	335,2	334,8
0,00403	353,0	352,9	0,0399	334,5	334,0
0,00457	351,7	351,7			
		Амальгама цезия № 3			
0,00000000	462,0	—			
0,00000534	457,9	457,9	0,0000434	392,6	392,6
0,00000820	439,1	439,1	0,0000471	392,1	392,1
0,00000975	446,4	446,4	0,0000502	391,1	391,1
0,0000117	446,0	446,0	0,0000542	389,2	389,2
0,0000145	433,9	433,9	0,0000602	389,4	389,4
0,0000172	422,2	422,2	0,0000701	387,3	387,3
0,0000193	415,2	415,2	0,0000847	385,3	385,3
0,0000210	414,0	414,0	0,000102	384,0	384,0
0,0000233	409,9	409,9	0,000124	382,6	382,6
0,0000259	405,2	405,2	0,000147	380,9	380,9
0,0000280	403,7	403,7	0,000170	379,3	379,3
0,0000313	398,1	398,1	0,000198	377,8	377,8
0,0000339	396,6	396,6	0,000202	378,1	378,1
0,0000371	394,6	394,6			
0,0000403	394,0	394,0			

...нных растворов, причем в этой области на изотермах поверхностного ...атяжения амальгам мы не обнаружили точек перегиба и экстремальных ...очек, найденных Шмидтом [1], Конвером [3] и другими [2].

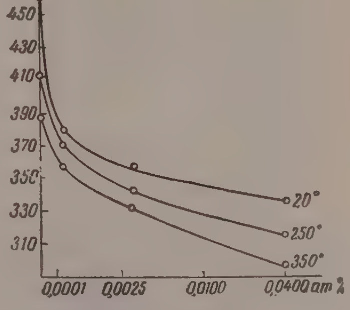
Таблица 3

Температурная зависимость поверхностного натяжения амальгам цезия

t, °C	Поверхностное натяжение, *дин/см*			
	c = 0,000000 ат.%	c = 0,000202 ат.%	c = 0,00323 ат.%	c = 0,0399 ат.%
22	462,0	378,1	355,1	334,5
50	458,3	378,3	354,1	332,8
100	448,2	377,5	351,7	329,4
150	435,8	374,7	349,1	324,1
200	423,6	372,5	345,4	319,0*
250	410,0	369,9	341,6	315,1
300	396,6	364,8	337,4	310,2
350	382,1	358,5	331,3	304,9

* Измерено при 205° C

Отсутствие на изотермах бинарных растворов сигнулярных точек ука...вает на то, что эти растворы принадлежат к иррациональным систе...м, для которых зависимость данного ...ойств от состава может быть пред...авлена, как показал М. А. Решетников ...0], в виде непрерывной аналитической ...нкции. В случае, когда не известны пре...льные поверхностные активности ком...нентов, поверхностное натяжение рас...оренного вещества, а также способ вы...жения состава, уравнение М. А. Ре...тникова для изотермы поверхностного ...тяжения запишется в виде:



Поверхностное натяжение амальгам цезия

$$\sigma = \sigma_{Hg} + \frac{Ac_{N1} + Bc_{N1}^2}{1 + Cc_{N1} + Dc_{N1}^2}, \qquad (1)$$

...е σ_{Hg} — поверхностное натяжение ртути, ... — атомная доля растворенного метал..., A, B, C, D — константы, вычисляемые из экспериментальных данных ...тодом наименьших квадратов.

Мы применили уравнение (1) для расчетов изотерм поверхностного на...жения амальгам щелочных металлов и нашли, что отклонение значе...й поверхностного натяжения, вычисленных по уравнению М. А. Решет...кова (в табл. 1 они обозначены как σ_{1p}), от экспериментальных значе...й σ_1 в среднем не превышает ± 2 *дин/см*, т. е. лежит в пределах ошибки ...мерения. Ни одно из известных нам уравнений для изотерм поверхност...го натяжения бинарных растворов, которые предлагались в свое время ...зличными авторами, не дает таких превосходных результатов, как урав...ние М. А. Решетникова. В частности, наши расчеты изотермы поверх...стного натяжения амальгам натрия по известному уравнению Шишков...ого [11] показали, что средние отклонения в этом случае достигают ... *дин/см*.

Пользуясь уравнением (1) М. А. Решетникова и полным адсорбцион...м уравнением Гиббса для идеальных систем, можно найти уравнение

изотермы адсорбции растворенного вещества:

$$\Gamma = (1 - c_{N1}) \frac{c_{N1}}{RT} \cdot \frac{A + 2Bc_{N1} + (BC - AD) c_{N1}^2}{(1 + Cc_{N1} + Dc_{N1}^2)^2}$$ (2

При помощи уравнения (2) мы рассчитали адсорбцию щелочных мета- лов в амальгамах при 22° С и в исследованной нами области концентрац на каждой изотерме адсорбции нашли максимальное значение ее, удовле- воряющее неравенству:

$$\Gamma_{э.\ цезия} > \Gamma_{э.\ калия} > \Gamma_{э.\ натрия},$$ (

тогда как для концентраций, соответствующих максимальным зн- чениям адсорбции, имело место неравенство:

$$(c_{N1})_{э.\ цезия} < (c_{N1})_{э.\ калия} < (c_{N1})_{э.\ натрия}$$ (

Уравнение М. А. Решетникова позволило рассчитать предельну поверхностную активность $G_0 = (-\partial\sigma/\partial c_{N1})_{c_{N_1}=0}$ щелочных металлов амальгамах при 22° С; при этом было найдено, что

$$G_{0\ цезия} > G_{0\ калия} > G_{0\ натрия}$$ (

Мы нашли также, что предельная поверхностная активность цез в амальгамах убывает с увеличением температуры, т. е.

$$(G_0)_{T_1} > (G_0)_{T_2},$$ (

если $T_1 < T_2$ (см. рис. 1 и табл. 3).

Аналогичная зависимость предельной поверхностной активности температуры была найдена П. П. Пугачевичем [12] для амальгам натр и калия. Сравнение наших данных для амальгам цезия с данными П. Пугачевича для амальгам натрия и калия показывают, что неравенст (5) выполняется во всем исследованном интервале температур от 20 350° С.

Все эти адсорбционные закономерности, найденные нами при исс- довании поверхностного натяжения амальгам щелочных металлов и пре ставленные неравенствами (3) — (6), находятся в полном соответстви предсказаниями молекулярной теории поверхностных явлений в раст рах, созданной В. К. Семенченко [6]. Это указывает на то, что теор В. К. Семенченко с успехом может применяться не только к сравните- но концентрированным растворам, как это было показано многими исс- дователями [13], но и к сильноразбавленным металлическим раствора

Выводы

Измерено при 22° С в вакууме поверхностное натяжение разбавленн амальгам натрия, калия и цезия. Показана применимость к получе ным результатам молекулярной теории поверхностных явлений В. Семенченко и уравнения М. А. Решетникова.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической
химии имени Н. С. Курнакова

Поступила
12.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Schmidt, Ann. d. Physik, 18, 1108, 1912.
2. В. К. Семенченко, Б. П. Беринг, Н. Л. Покровский, физ. химии, 8, 364, 1936.
3. L. Convers, Recherches sur l'adsorption en solution métallique, Nancy, 1
4. П. П. Пугачевич, О. А. Тимофеевичева, Докл. АН СССР, 1 98, 1955.

. П. П. Пугачевич, Сб. научн. тр. Инж.-техн. ов-а цветн. металлургии, № 30, 1957.
. В. К. Семенченко, Ж. физ. химии, 3, 285, 1932; Успехи химии, 3, 710, 1934; Коллоидн. ж., 9, 125, 1947; 11, 109, 1949;: Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 21, 14, 1952.
. П. П. Пугачевич, Ж. физ. химии, 31, 2140, 1957.
. П. П. Пугачевич, О. А. Тимофеевичева, Докл. АН СССР, 79, 831, 1951; Ж. неорганич. химии, 1, 1387, 1956.
. M. Cantor, Ann. d. Physik, 47, 399, 1892.
. М. А. Решетников, Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 19, 165, 1949.
. B. Szyszkowski, Z. phys. Chem., 64, 385, 1908.
. П. П. Пугачевич, Ж. физ. химии, 25, 1365, 1951.
В. К. Семенченко, Поверхностные явления в металлах и сплавах, Гостехиздат, Москва, 1957.

EXPERIMENTAL STUDY OF THE SURFACE TENSION OF METALLIC SOLUTIONS

P. P. Pugachevich **and** ***O. A. Timofeevicheva*** (*Moscow*)

Summary

With the aid of a combination apparatus measurements have been made in vacuum the surface tensions of highly dilute sodium, potassium and cesium amalgams. It has en shown that the molecular theory of surface phenomena developed by V. K. Semenenko and M. A. Reshetnikov's equation may be applied to these solutions.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 № 1

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЕНТОВ И ДРУГИХ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ВЕЩЕСТВ

М. Г. Каганер

Удельная поверхность является одной из наиболее важных величин характеризующих пористые вещества. Определение «сглаженной» (внеш- ней) удельной поверхности необходимо в ряде случаев для расчета гид- равлического сопротивления и теплопередачи, а также оценки эффектив ного диаметра пор и частиц фильтров, кусковых насадок различных ап паратов, порошкообразных материалов и т. п. Имеется несколько при годных для этой цели методов, основанных на определении эффективног диаметра пор [1, 2]. Часто при решении технических задач необходимо зна ние истинной (внутренней) удельной поверхности мелкодисперсны веществ, в основном, адсорбентов и катализаторов. Определение истин ной удельной поверхности необходимо также для изучения микростру туры поверхностей и природы поверхностных явлений.

Наиболее надежными и широко распространенными методами опреде ления удельной поверхности в этом случае являются методы, основанны на измерении адсорбции газов. Сюда относятся методы Брунауэра, Эммет и Теллера (БЭТ), точки В, Гаркинса и Юра (ГЮ) и Грэгга. Последний ме тод применяется сравнительно редко, недавно было показано [3], чт он не является независимым, а может быть выведен из уравнения БЭТ Наибольшее распространение получил первый метод, являющийся доволі но простым и теоретически обоснованным.

Согласно основным положениям теории физической адсорбции по верхность адсорбента при низких относительных давлениях p/p_s начи нает покрываться мономолекулярным слоем адсорбата, а при дальнейше увеличении давления одновременно с постепенным заполнением первог слоя происходит образование второго и последующих молекулярных сло ев, т. е. полимолекулярная адсорбция.

Методы БЭТ и ГЮ основаны на измерениях полимолекулярной адсор ции. Поэтому они приводят к значительным ошибкам и становятся не пригодными в случае тонкопористых веществ, в порах которых размеща ется 1—3 слоя адсорбата. В этом случае нельзя принимать число слоє $n = \infty$, а следует применять полное уравнение БЭТ, включающее дей ствительную величину n и сводящееся к уравнению Лэнгмюра при $n =$ (мономолекулярная адсорбция). Такой метод приводит к более точны результатам, но связан со сложными расчетами [4], что затрудняет ег практическое использование.

Метод определения удельной поверхности, основанный на измерения адсорбции газов в мономолекулярной области, не имел бы указанно недостатка, будучи одинаково легко применимым к крупнопористым и то копористым веществам. Отсутствие до настоящего времени такого мето объясняется отчасти сложностью процесса адсорбции при образовани первого слоя. Вследствие неоднородности поверхности адсорбция внача происходит лишь на наиболее активных участках поверхности, в частност в ультратонких порах. После покрытия этих участков мономолекулярна адсорбция протекает на сравнительно однородной поверхности. Може предположить, что соответствующий участок изотермы адсорбции приг ден для определения поверхности.

Экспериментальная часть

В данной работе сняты изотермы низкотемпературной адсорбции азота как олимолекулярной, так и в мономолекулярной области. Схема установки для ерений адсорбции приведена на рис. 1. Адсорбцию измеряли объемным методом. отовку порций азота производили большей частью в объеме, включающем маноры *1* и *2* и ловушку *3*. В ловушке задерживаются пары ртути, а также пары зки кранов *6—9* и, частично, кранов *4* и *5*. Остатки паров смазки последних х кранов вымораживаются в труб- соединяющей адсорбционную амту *10* с установкой.

В некоторых случаях при низ давлениях подключали баллон емкостью 1003 *см*³. Баллон и ле- колено ртутного манометра *12* ти предварительно прокалиброы соответственно водой и ртутью, атем использованы для калибров- остальных объемов установки азо- и гелием. Обведенная пунктиром ть установки заключена в воздуш- й термостат, в котором поддержиась температура 25° ± 0,1° С. Давие от $1 \cdot 10^{-5}$ до 3 *мм* рт. ст. изяли компрессионным манометром составным капилляром, до 30 *мм* ст. — масляным манометром *13* о 500 *мм* — ртутным U-манометм *12*. Уровни жидкости в маномет- измеряли катетометром с ценой ений 0,01 *мм*. Манометр сопротивия *1*, которым можно было измеь давления от $1 \cdot 10^{-5}$ до 2—3 *мм* ст. [5], служил, в основном, контроля давления в процессе адсорбции. При откачке ампулу *10* с адсорбен- сообщали краном *4* с высоковакуумным насосом и подогревали при этом в элекпечи с электронным терморегулятором.

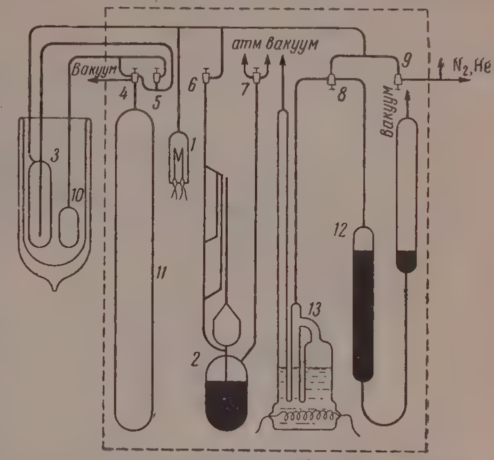


Рис. 1. Схема установки для измерения адсорбции при низких давлениях

Азот для опытов очищали от примесей на тонкопористом силикагеле методом акционированной десорбции.

Возможная ошибка в определении объемов частей установки не превышала 0,5%. грешность опытов определялась, в основном, точностью измерения давлений и ставляла 1—2%, возрастая при давлениях порядка 10^{-5} *мм* рт. ст. до 5—8%. В обла- низких давлений вводили поправку на термомолекулярный эффект [6], в результе которого истинное давление над адсорбентом ниже измеренного манометром. аметр трубки, соединяющей ампулу с установкой, равен 6 *мм*.

Установление равновесия при низких давлениях происходило крайне медленно. стоянное давление порядка 10^{-3}—10^{-5} *мм* рт. ст. устанавливалось через 15—25 час. сле впуска порции газа.

На описанной установке были сняты изотермы адсорбции азота* на ми адсорбентах при температуре 77,5—77,8° K и давлениях от $1 \cdot 10^{-5}$ 500 *мм* рт. ст. Для трех адсорбентов изотермы были сняты при 90,1° K. зультаты опытов приведены на рис. 2 и 3, а в табл. 1 даны численные ачения для представителей различных типов адсорбентов.

Исследование показывает, что при степени покрытия поверхности =1 полученные данные лучше всего согласуются с уравнением Дубинина Радушкевича [7]:

$$a = \frac{w_0}{v} \exp\left[-B\frac{T^2}{\beta^2}\left(\lg\frac{p_s}{p}\right)^2\right], \tag{1}$$

 a — адсорбированное количество, w_0 — объем адсорбционного проранства, v — удельный объем адсорбата в жидком виде, β — коэффиент аффинности характеристических кривых и B — константа, характрная для адсорбента.

---

* В проведении опытов принимала участие А. И. Данилина.

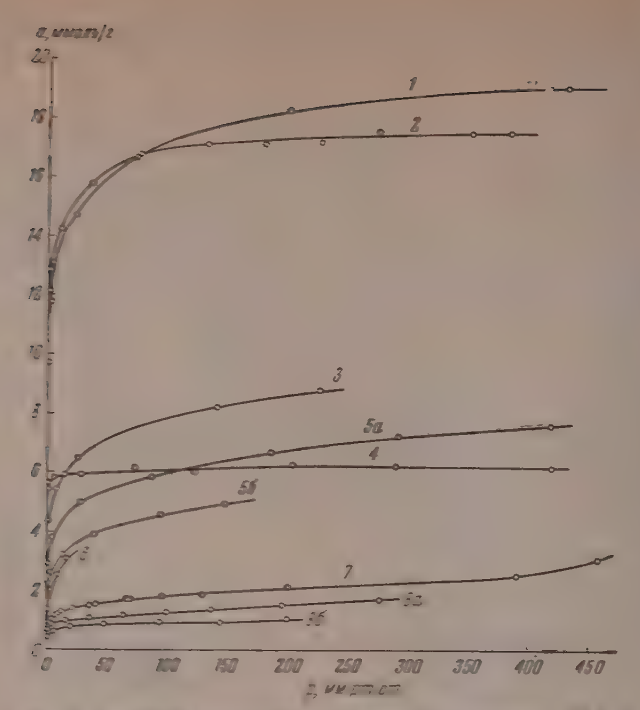


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота при температурах 77,6 и 90,1° К и давлениях от $1 \cdot 10^{-5}$ до 500 *мм* рт. ст. Цифры на кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2

Рис. 3. Изотермы адсорбции азота при температурах 77,6 и 90,1° К и давлениях от $1 \cdot 10^{-5}$ до 500 *мм* рт. ст. в логарифмических координатах. Цифры на кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2.

Уравнение (1) может быть написано также в следующем виде:

$$\lg a = C - D\left(\lg \frac{p}{p_s}\right)^2, \qquad (2)$$

$C = \lg \frac{w_0}{v}$ и $D = 0{,}434\ BT^2/\beta^2$. Уравнение (2) выражается прямой ли-й в координатах $\lg a - \left(\lg \frac{p}{p_s}\right)^2$. Было установлено [8, 9], что в слу-

Таблица 1

Опытные данные по адсорбции азота адсорбентами различных типов при 77,6 и 90,1° K

Давление, *мм* рт. ст.	Адсорбция, *ммоль/г*
Кокосовый уголь, $T = 77{,}6°$ K	
$5{,}31 \cdot 10^{-5}$	0,977
$1{,}472 \cdot 10^{-4}$	1,537
$5{,}58 \cdot 10^{-4}$	2,335
$1{,}415 \cdot 10^{-3}$	2,936
$3{,}554 \cdot 10^{-3}$	3,710
$7{,}55 \cdot 10^{-3}$	4,485
$1{,}423 \cdot 10^{-2}$	5,18
$2{,}649 \cdot 10^{-2}$	5,97
$5{,}04 \cdot 10^{-2}$	6,81
$8{,}96 \cdot 10^{-2}$	7,59
$3{,}693 \cdot 10^{-1}$	9,69
$1{,}916 \cdot 10^{0}$	11,81
$4{,}350 \cdot 10^{0}$	13,07
$2{,}221 \cdot 10^{1}$	14,69
$7{,}28 \cdot 10^{1}$	16,73
$1{,}996 \cdot 10^{2}$	18,31
$4{,}324 \cdot 10^{2}$	19,20
Активный глинозем, $T = 90{,}1°$ K	
$6{,}32 \cdot 10^{-5}$	0,00605
$8{,}99 \cdot 10^{-4}$	0,0382
$3{,}488 \cdot 10^{-3}$	0,0730
$7{,}49 \cdot 10^{-3}$	0,0899
$2{,}545 \cdot 10^{-2}$	0,1449
$9{,}95 \cdot 10^{-2}$	0,2237
$1{,}012 \cdot 10^{-1}$	0,2132
$2{,}616 \cdot 10^{-1}$	0,2937
$5{,}29 \cdot 10^{-1}$	0,3584
$1{,}033 \cdot 10^{0}$	0,4246
$1{,}827 \cdot 10^{0}$	0,4880
$6{,}56 \cdot 10^{0}$	0,635
$2{,}100 \cdot 10^{1}$	0,782
$4{,}64 \cdot 10^{1}$	0,876
$9{,}30 \cdot 10^{1}$	0,944
$1{,}428 \cdot 10^{2}$	1,008
$1{,}994 \cdot 10^{2}$	1,073

Давление, *мм* рт. ст.	Адсорбция, *ммоль/г*
Силикагель С — 204, $T = 77{,}6°$ K	
$8{,}05 \cdot 10^{-5}$	0,129
$8{,}50 \cdot 10^{-5}$	0,144
$1{,}898 \cdot 10^{-4}$	0,219
$4{,}758 \cdot 10^{-4}$	0,384
$9{,}34 \cdot 10^{-4}$	0,519
$2{,}890 \cdot 10^{-3}$	0,749
$7{,}43 \cdot 10^{-3}$	1,031
$1{,}300 \cdot 10^{-1}$	1,993
$7{,}22 \cdot 10^{-1}$	2,909
$5{,}30 \cdot 10^{0}$	3,859
$2{,}787 \cdot 10^{1}$	5,01
$8{,}59 \cdot 10^{1}$	5,87
$1{,}843 \cdot 10^{2}$	6,68
$2{,}904 \cdot 10^{2}$	7,27
$4{,}185 \cdot 10^{2}$	7,67
Шабазит, $T = 90{,}1°$ K	
$2{,}239 \cdot 10^{-5}$	1,575
$5{,}43 \cdot 10^{-5}$	1,964
$1{,}818 \cdot 10^{-4}$	2,463
$3{,}875 \cdot 10^{-4}$	2,818
$1{,}094 \cdot 10^{-3}$	3,209
$3{,}217 \cdot 10^{-3}$	3,596
$8{,}54 \cdot 10^{-3}$	3,979
$2{,}405 \cdot 10^{-2}$	4,349
$6{,}75 \cdot 10^{-2}$	4,719
$1{,}719 \cdot 10^{-1}$	5,03
$4{,}152 \cdot 10^{-1}$	5,27
$8{,}37 \cdot 10^{-1}$	5,44
$1{,}120 \cdot 10^{0}$	5,52
$2{,}225 \cdot 10^{0}$	5,68
$4{,}950 \cdot 10^{0}$	5,79
$1{,}394 \cdot 10^{1}$	5,94
$7{,}16 \cdot 10^{1}$	6,09
$2{,}028 \cdot 10^{2}$	6,26
$4{,}196 \cdot 10^{2}$	6,26

е адсорбции бензола на активных углях линейная зависимость соблюется при относительных давлениях от 10^{-5} — 10^{-4} до 0,01 — 0,5.

Полученные в данной работе изотермы адсорбции представлены на с. 4 и 5 в координатах уравнения (2). Здесь же нанесены изотермы сорбции азота на непористых адсорбентах — рутиле [10] и сернокислом рии [11]. Изучение этих, а также ряда других опубликованных данх по адсорбции азота при низких давлениях приводит к выводу, что определенной области значений θ уравнению (2) подчиняются не толь-

ко активные угли, но и многие другие адсорбенты — как тонкопорист
так и крупнопористые. Все изотермы имеют прямолинейный участок
координатах $\lg a - \left(\lg \frac{p}{p_s}\right)^2$ при значениях $\frac{p}{p_s}$ от 10^{-5}—10^{-4} до 0,005
— 0,03, т. е. при θ от 0,1 — 0,5 до 0,75 — 0,9. Отклонение точек от пр
мой линии при высоких значениях p/p_s тем больше, чем более круп
пористым является адсорбент, т. е. чем больше n — максимальное чис
слоев, которое может адсорбироваться на стенках пор. В случае тон
пористого адсорбента с $n = 1$ величина w_0/v равна количеству газа a
адсорбированному в мономолекулярном слое.

Если принять, что уравнение (2) характеризует мономолекулярн
адсорбцию, то опытные точки для такого адсорбента должны ложить
вплоть до $p/p_s = 1$ в указанных координатах на прямую, пересекающ
ось ординат в точке с ординатой $C = \lg a_m$. С целью проверки это
положения была снята изотерма адсорбции азота при 90,1° K на шаб
зите. Обезвоженный шабазит имеет очень тонкие поры диаметром око
5Å, в которых полимолекулярная адсорбция невозможна. Как вид
из рис. 4, все опытные точки для шабазита при $p/p_s > 1$—$2 \cdot 10^{-4}$ укл
дываются на прямую, пересекающую ось ординат в точке, соответству
щей значению $a_m = 6{,}36$ *ммоль/г*. Активные угли с низкой температур
активации и малой степенью обгара, имеющие ультратонкие поры, так
подчиняются уравнению (2) до давлений, близких к давлению н
сыщения [8].

Уравнение БЭТ, основанное на теории полимолекулярной адсорбци
хорошо выражает изотерму адсорбции, как известно, в узких предел
p/p_s от 0,05 до 0,35. Внимательное рассмотрение полученных в данн
работе изотерм показывает, что отклонения от уравнения БЭТ начинаю
ся при $p/p_s = 0{,}01 \div 0{,}04$, причем во всех случаях соответствующ
участки характеризуют одновременно начало прямолинейной зависимос
в координатах уравнения Дубинина и Радушкевича. Таким образом
изотерме адсорбции существует определенный участок перехода от ур
внения Дубинина и Радушкевича к уравнению БЭТ, представляющий
сущности участок постепенного перехода от мономолекулярной к полимо
кулярной адсорбции.

М. М. Дубинин и Л. В. Радушкевич положили в основу своего ур
внения функцию типа Гаусса для распределения объема адсорбционно
пространства w по адсорбционным потенциалам ε:

$$w = w_0 e^{-k\varepsilon^2}.$$

Выше было высказано предположение, что полученное ими уравнен
описывает адсорбцию в мономолекулярной области. В этой области сл
дует рассматривать функцию распределения энергии адсорбции по повер
ности, а не по объему. Поэтому уравнение (3) должно быть заменено сл
дующим:

$$\theta = e^{-k\varepsilon^2},$$

откуда находим:

$$\lg \theta = \lg \frac{a}{a_m} = -D\left(\lg \frac{p}{p_s}\right)^2$$

Если уравнение (5) справедливо, то экстраполирование прямолинейно
участка изотерм адсорбции на рис. 4 и 5 к оси ординат ($p/p_s = 1$) долж
привести для любого адсорбента к значению объема газа a_m, адсорби
ванного в мономолекулярном слое. Возможность использования уравнен
(5) для определения a_m, а следовательно, и величины поверхности пол
стью подтверждается расчетами с использованием полученных нами и
терм и измерений других авторов. Величины a_m, найденные по методу Б

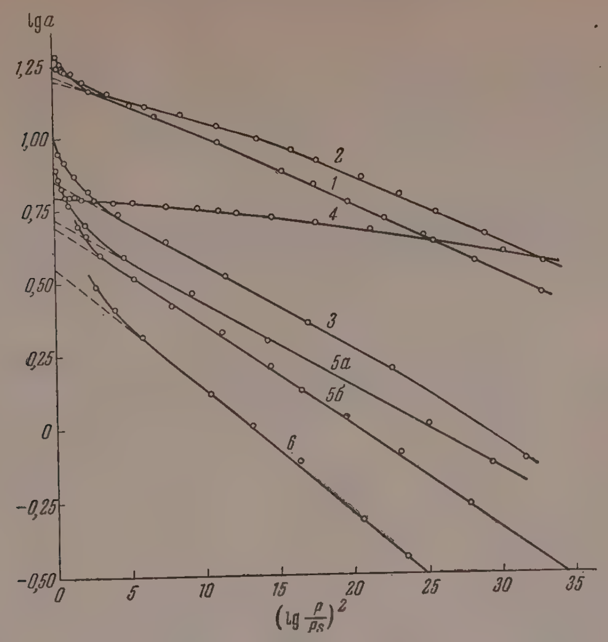


Рис. 4. Изотермы адсорбции азота активными углями, силикагелями и шабазитом в координатах уравнения (2). Цифры на кривых соответствуют номерам образцов в табл 2

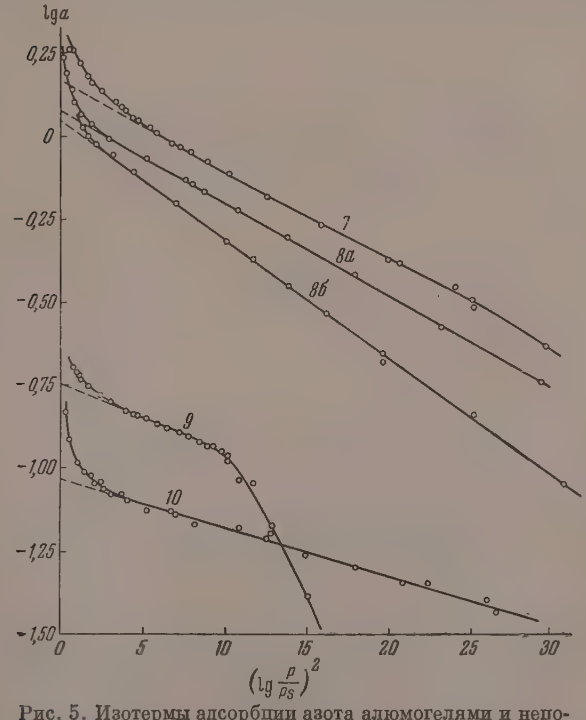


Рис. 5. Изотермы адсорбции азота алюмогелями и непористыми адсорбентами в координатах уравнения (2). Цифры на кривых соответствуют номерам образцов в табл. 2

из данных при относительных давлениях больше 0,05, хорошо согласую[т]ся со значениями, полученными указанным способом из данных при боле[е] низких давлениях. Новый метод определения удельной поверхности явля[]ется независимым от других методов, так как основывается на измерения[х] в области мономолекулярной адсорбции, где методы БЭТ и ГЮ оказыва[]ются неприменимыми.

В табл. 2 сопоставлены результаты измерения поверхности ряда адсо[р]бентов по методам БЭТ, ГЮ и предлагаемому автором. При расчетах пл[о]щадь, занимаемая молекулой азота на поверхности при 77,6° К, был[а] принята равной 15,8 Å² [12]. При 90,1° К соответствующее значение ра[в]но 16,8 Å².

Таблица 2

Удельная поверхность адсорбентов, определенная различными методами

№ пп.	Адсорбент	Метод БЭТ s, $м^2/г$	Метод БЭТ откл. %	Метод ГЮ s, $м^2/г$	Метод ГЮ откл. %	Новый метод s, $м^2/г$
1	Кокосовый уголь	1542	−1,2	—	—	1561
2	Уголь СКТ	1522	+0,6	—	—	1513
3	Силикагель С-200	660	−0,6	—	—	664
4	Шабазит	—	—	—	—	644
5а	Силикагель С-204, 77,6° К	509	+2,0	—	—	499
5б	» С-204, 90,1° К	497	−0,8	—	—	501
6	Силикоаэрогель	345	+2,1			338
7	Алюмогель А-2	151	+5,6	158	+10,5	143
8а	Активный глинозем, 77,6° К	113	−0,9	120	+ 5,3	114
8б	» » 90,1° К	110	−2,6	119	+ 5,3	113
9	Рутил	17,0	0,0	—	—	17
10	Сернокислый барий	9,5	+1,1	9,65	+ 2,7	9

Метод ГЮ не применим к углям и тонкопористым силикагелям С-20[0] и С-204. Для остальных адсорбентов он дает несколько повышенные зн[а]чения поверхности сравнительно с двумя другими методами. Метод БЭ[Т] в обычном виде также не применим к углям. Использование полного ура[в]нения БЭТ привело к величинам $n = 1,4$ для кокосового угля и 1,3 дл[я] угля СКТ. Найденные этим способом [4] значения поверхности угле[й] приведены в табл. 2.

Конечно, для таких тонкопористых углей, у которых $n < 2$, определе[]ние удельной поверхности становится практически нецелесообразным, та[к] как здесь даже второй адсорбированный слой образуется лишь на отдел[ь]ных участках поверхности, и величина a_m приближается к величине об[ъ]ема адсорбционного пространства. Определение поверхности может быт[ь] все же полезным и в данном случае, в частности, для научных целей.

Величина поверхности шабазита является, конечно, условной, та[к] как диаметр его пор близок к диаметру молекул азота.

Результаты сравнения показывают, что расхождения величин повер[х]ности, полученных методом БЭТ и новым методом, не превышают в сре[д]нем 2%. Расхождения имеют для разных адсорбентов различный знак [и] определяются, по-видимому, не погрешностями методов, а ошибками [в] измерениях и расчетах.

Следует подчеркнуть, что новый метод не применим к адсорбентам, [у] которых функция распределения энергии адсорбции по поверхности [не] может быть выражена уравнением (4). Он не пригоден также для вещест[в] с энергетически однородной поверхностью, адсорбция на которых [в] рассматриваемой области описывается уравнением Лэнгмюра [13, 14].

Предлагаемый нами метод определения удельной поверхности сводит[]ся к измерению адсорбции примерно в трех точках при $p/p_s = 10^{-4}$— 10

ля азота давление от 0,1 до 10 *мм* рт. ст. при 77,4°K и от 0,3 до 30 *мм* рт. ст. ои 90,1° K), нанесению точек в координатах $\lg a - \left(\lg \frac{p}{p_s}\right)^2$ и экстрапо- ированию полученной прямой линии к оси ординат. Ордината точки ресечения прямой с осью дает значение объема газа a_m, адсорбированно- в мономолекулярном слое. Отсюда известным способом определяется личина поверхности.

Одним из преимуществ нового метода определения поверхности явля- ся его универсальность. Он одинаково хорошо применим как к крупно- ористым адсорбентам, так и к тонкопористым, для которых метод БЭТ ет неточные результаты. Использование же полного уравнения БЭТ язано со сложными и длительными расчетами.

Второе преимущество метода заключается в упрощении эксперимен- льной методики. Измерения при сравнительно низких давлениях дают озможность использовать трубки большего диаметра. «Мертвый» объем ановится в большинстве случаев пренебрежимо малой величиной вслед- вие сравнительно небольшого количества газа, остающегося в системе ои равновесном давлении адсорбции. Это позволяет легко определять не- льшие величины поверхности непористых веществ. В случае примене- ия метода БЭТ приходится с той же целью подбирать условия экспери- ента так, чтобы величина p_s была достаточно низкой, например, адсорби- овать этилен или криптон при температуре кипения жидкого азота.

Новый метод применим в широких пределах давлений, величина отно- ения верхнего и нижнего пределов превышает 100, достигая в большин- ве случаев нескольких тысяч, тогда как при методе БЭТ это отношение оставляет приблизительно 7. Поэтому в первом случае значительно лег- подобрать условия эксперимента для получения точек изотермы в ребуемой области относительных давлений. Так, например, на обычной становке, предназначенной для измерений при давлениях порядка не- кольких десятков и сотен *мм* рт. ст. по методу БЭТ, можно определять оверхность предлагаемым методом, измеряя адсорбцию азота при темпе- атуре 90° K или адсорбцию двуокиси углерода при 273° K. При опреде- ении малых поверхностей, например для непористых веществ, следует змерять адсорбцию аргона или криптона при 77,4° K.

Наконец, при использовании предлагаемого метода расходуется при рочих равных условиях значительно меньше газа, чем при методах БЭТ ГЮ.

В данной работе изучена только адсорбция азота. Из условия пос- оянства величины поверхности следует, что a_m должно быть обратно ропорционально $v^{2/3}$. В дальнейшем предполагается провести соответ- ствующие исследования.

Выводы

1. Сняты изотермы адсорбции азота при относительных давлениях т 10^{-8} до 0,6 на семи адсорбентах при 77,6° K и на трех адсорбентах при 0,1° K.

2. Установлено, что адсорбция азота на многих адсорбентах (активных глях, силикагелях, алюмогелях и некоторых непористых адсорбентах) ледует уравнению Дубинина и Радушкевича при значениях p/p_s от $10^{-5} \div 10^{-4}$ до $0{,}005 \div 0{,}03$. Уравнение описывает мономолекулярную адсорб- ию при степени покрытия поверхности от $0{,}1 \div 0{,}5$ до $0{,}75 \div 0{,}9$.

3. Показано, что при $p/p_s = 0{,}01 \div 0{,}05$ происходит переход от моно- олекулярной адсорбции (уравнение Дубинина и Радушкевича) к поли- олекулярной (уравнение БЭТ).

4. Предложен метод определения поверхности по адсорбции газов мономолекулярной области при давлениях $p/p_s = 0{,}0001 \div 0{,}01$. Новый етод основан на использовании видоизмененного уравнения Дубинина

и Радушкевича. Он является независимым от других известных методо определения поверхности и имеет по сравнению с ними ряд преимущест Значения поверхности, полученные предложенным методом, согласую ся с величинами, найденными по методу БЭТ, с точностью $\pm 2\%$.

Поступила
13.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Ишкин, М. Г. Каганер, Ж. физ. химии, 24, 943, 1950.
2. И. П. Ишкин, М. Г. Каганер, Кислород, № 3, 8, 1952.
3. A. G. Parts. Austral. J. Appl. Sci., 6, 183, 1955.
4. L. G. Joyner, E. B. Weinberger, C. W. Montgomery, J. Ame Chem. Soc., 67, 2182, 1945.
5. М. Г. Каганер, Приборы и техника эксперимента, № 5, 124, 1957.
6. S. Chu Liang,. J. Appl. Phys., 22, 143, 1951.
7. М. М. Дубинин, Л. В. Радушкевич, Докл. АН СССР, 55, 331, 1947.
8. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Л. В. Радушкевич, Ж. физ. химии, 21, 1351, 1947.
9. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина, Ж. физ. химии, 23, 469, 1949.
10. J. M. Honig, L. H. Reyerson, J. Phys. Chem., 56, 140, 1952.
11. Б. В. Ильин, А. В. Киселев, В. Ф. Киселев, О. А. Лихачева, К. Д. Щербакова, Докл. АН СССР, 75, 827, 1950.
12. A. S. Joy, Vacuum, 3, 254, 1953.
13. S. Ross, W. Winkler, J. Colloid Sci., 10, 319, 1955.
14. M. L. Corrin, J. Phys. Chem., 59, 313, 1955.

NEW METHOD FOR DETERMINING THE SPECIFIC SURFACE OF ADSORBENTS AND OTHER FINELY DISPERSE SUBSTANCES

M. G. Kaganer (*Moscow*)

Summary

Adsorption isotherms at relative pressures from 10^{-8} to 0.6 have been obtained fo 7 adsorbents at 77.6° K and for 3 adsorbents at 90.1° K.

The adsorption of nitrogen on all adsorbents (active carbons, silica gels, alumina ge and non-porous adsorbents) has been found to follow the Dubinin — Radushkevic equation for p/p_s values from 10^{-5}—10^{-4} to 0.005—0.3. For degrees of coverage fro 0.1—0.5 to 0.75—0.9 the equation expresses monomolecular adsorption.

The deviation from the BET equation at $p/p_s = 0.5$ is explained by monomolecula adsorption rather than by the influence of surface heterogeneity. At $p/p_s = 0.01$—0.0 transition takes place from monomolecular (Dubinin—Radushkevich) to polymolecula (BET) adsorption.

A method has been proposed for determining the surface area from the adsorptio of gases in the monomolecular region at pressures $p/p_s = 0.0001$—0.01. The new metho is based on the use of a modification of the Dubinin — Radushkevich equation. It i independent of the other known methods of determining surface areas, having a numb of advantages over them. The values of the surface areas obtained by this method a n agreement with those obtained by the BET method with an accuracy of $\pm 2\%$.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIII 1959 № 10

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ ЙОДНОГО ОЛОВА*

Ю. Н. Вольнов

Исследований, посвященных изучению спектров поглощения раство-ов йодного олова, в литературе нами не обнаружено. Некоторые свой-:ва растворов йодного олова описаны в [1].

Применявшееся нами для работы йодное олово было получено из хими-ски чистого олова и дважды возогнанного йода кипячением 10 моляр-ого раствора йода в бензоле с 50%-ным избытком олова. Вещество было юекратно перекристаллизовано из бензола и высушено в вакууме. Оно : содержало следов свободного йода и плавилось при 143,5°. Применяв-песя в работе растворители тщательно обезвожены и очищены троекрат-ой перегонкой; их константы соответствовали литературным данным.

Для работы применялись свежеприготовленные растворы определен-ой концентрации йодного олова в воде, этаноле, пропаноле, *н*-бутаноле, илацетате, этилвалерате, тетраэтоксисилане, ацетоуксусном эфире и :нзоле. Концентрации растворов подбирались так, чтобы интенсивность эглощения света в точке максимумов лежала не выше 90% шкалы.

Поглощение света изучено в области длин волн от 200 до 750 mμ. Из-рение в ультрафиолетовой области проводилось на спектрофотометре Ф-4, в видимой области — спектрофотометром СФ-2.

Было установлено, что свежеприготовленные растворы йодного олова меют область сплошного поглощения в области 200—340 mμ, полосу по-ющения при 400—440 mμ и прозрачны для света длин волн 460—750 mμ. езультаты измерений приведены на рисунке. Как видно из рисунка, аксимумы полос поглощения в видимой области изученных растворов мещаются как по интенсивности поглощения, так и по длине волны. налогичное явление наблюдалось рядом исследователей [2].

Максимум поглощения растворов

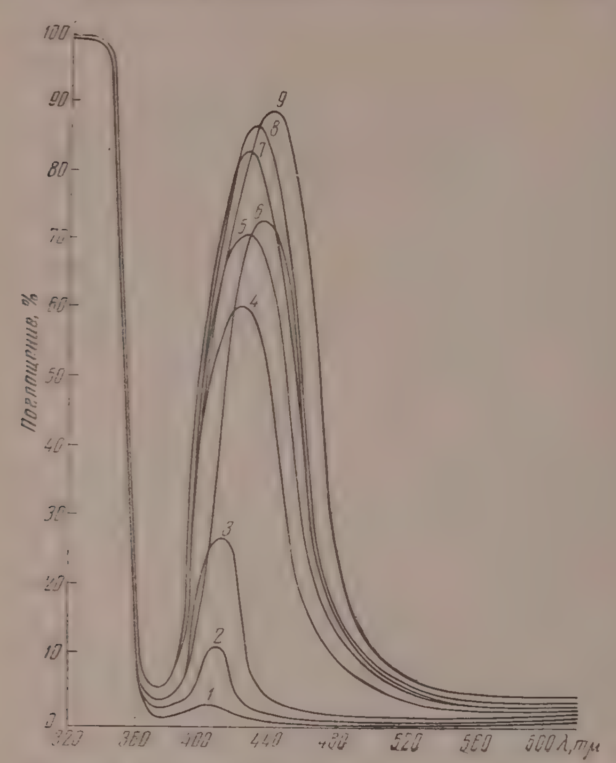
Растворитель	Моляльная концентрация раствора	MR_D растворителя	Длина волны максимума, mμ	Интенсивность поглощения, %
Вода	0,002	3,9	400	2,5
Этанол	0,002	13,08	405	11,0
Пропанол	0,002	17,69	407	28,0
Этилацетат	0,002	22,21	421,5	60,0
н-Бутанол	0,002	22,32	423	70,5
Бензол	0,002	26,31	425	83,0
Этилвалерат	0,002	36,06	430	86,5
Тетраэтоксисилан	0,0002	53,26	433	73,0
Ацетоуксусный эфир	0,0018	32,13	440	88,5

В нашей работе мы сопоставили не только смещение максимумов по-ющения по длине волны, но и по интенсивности, изучая растворы строго цинаковой концентрации. Однако интенсивность поглощения растворов одного олова в тетраэтоксисилане так велика, что для ее изучения были

* В работе принимал участие студент С. Черняк.

применены в 10 раз более разбавленные растворы, чем в остальных слу чаях. Концентрация раствора йодного олова в ацетоуксусном эфире н могла быть выше 0.0018 моляльной вследствие ограниченной раствори мости. В таблице сопоставлены положения максимумов поглощения і области 400—440 mμ с молекулярной рефракцией применявшихся раство рителей.

Как видно из таблицы, для изученных случаев наблюдается строгая закономерность смещения максимумов поглощения в сторону более длин



Спектры поглощения растворов SnJ_4: *1* — в воде; *2* — этаноле; *3* — пропаноле; *4* — этилацетате; *5* — *н*-бутаноле; *6* — тетраэтоксисилане; *7* — бензоле; *8* — этилвалерате; *9* — ацетоуксусном эфире.

ных волн и увеличение интенсивности поглощения с ростом молекулярно рефракции растворителя. Единственным исключением является ацетоу сусный эфир. Эти явления могут быть объяснены тем, что с ростом моле кулярной рефракции растворителя поляризуемость его молекул увеличи вается, и контрполяризующее действие их на молекулу йодного олов уменьшается. Наблюдающееся отклонение поведения раствора в ацет уксусном эфире, по-видимому, связано с тем, что молекула ацетоуксусно эфира является аддендом, занимающим два координационных места, и с контрполяризующее действие должно быть отличным от остальных изу ченных растворителей.

Изучение интенсивности поглощения свежеприготовленных растворо йодного олова в одном и том же растворителе, но при различных кон центрациях, показало, что они не подчиняются закону Ламберта—Бера

Разбавленные, стоявшие в течение суток растворы йодного олова в бен золе, обнаруживают характерный максимум поглощения при λ = 530 m

иртовые растворы йодного олова после выдерживания в течение суток інаруживают максимум поглощения в ультрафиолетовой части спектра: ıя растворов в этиловом спирте он лежит при 300 mμ, для остальных спирвых растворов — при 350 mμ.

Растворы йодного олова в остальных изученных растворителях соотэтствующих максимумов не обнаруживают. Расположение максимумов оглощения в выдержанных в течение суток спиртовых и бензольных расорах совпадает с расположением максимумов на кривых поглощения иртовых и бензольных растворов свободного йода [3]. На основании этого ожно предположить, что под влиянием сольватации и комплексообразоания в указанных растворах устанавливается равновесие $SnJ_4 \rightleftarrows SnJ_2 + J_2$.

Подтверждением этого предположения являются более ранние данные], свидетельствующие о диссоциации йодного олова в спиртовых раствоах.

Выводы

1. Изучены спектры поглощения растворов йодного олова в воде, этаоле, пропаноле, н-бутаноле, этилацетате, этилвалерате, тетраэтоксисиане, ацетоуксусном эфире и бензоле.
2. Установлено, что смещение максимумов поглощения по длине волы и интенсивности коррелирует с величиной молекулярной рефракии растворителя. Исключением является раствор в ацетоуксусном эфие.
3. Предположено, что появление максимума поглощения при 300—50 mμ в стоявших в течение суток спиртовых растворах обусловлено диссоциацией йодного олова с выделением йода.

Технологический институт
холодильной промышленности
Ленинград

Поступила
15.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

Ю. Н. Вольнов, Ж. физ. химии, 29, 1646, 1955; 31, 133, 1957.
G. Scheibe, Ber., 57, 1330, 1924; 58, 586, 1925; 59, 1321, 2617, 1926; 60, 1406 1927.
P. Waentig, Z. phys. Chemie, 68, 513, 1910.

ABSORPTION SPECTRA OF TIN IODIDE SOLUTIONS

Yu. N. Vol'nov (*Leningrad*)

Summary

The results are presented of spectral studies of tin iodide in water, ethanol, propanol -butanol, ethyl acetate, ethyl valerate, tetraethoxysilane, acetoacetic ester and benzene ithin the wavelength region 200 to 750 mμ. A domain of complete absorption of the so-tions is found in the ultraviolet region of the spectrum. The absorption band lies in ɪe region of 400—440 mμ.

Benzene and alcoholic solutions standing for 24 hours reveal an absorption band rresponding to those of iodine in the same solutions, which is evidently connected with ssociation of tin iodide and liberation of iodine.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 1

РОЛЬ ГЕТЕРОГЕННЫХ ФАКТОРОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА

А. М. Маркевич и Л. Ф. Филиппова

Разбор литературы, посвященной окислению формальдегида, показывает, что кинетика этой реакции исследована недостаточно. Даже состав продуктов реакции не всегда установлен. Известно, что в продуктах реакции, кроме основных веществ CO и H_2O, содержится также CO_2, H_2, HCOOH [1]. В некоторых работах отмечается образование $(CH_2OH)_2O_2$ [1—3] и HCOOOH [2, 3]. Недавно было найдено значительное количество H_2O_2 [1]. О кинетике реакции известно, что скорость окисления пропорциональна $[CH_2O]^2$ и не зависит от содержания кислорода.

Таблица 1

Сводка данных по энергии активации

Интервал температур, °C	E, ккал/моль	Ссылка на литературу
297—337	[illegible]	[6]
277—337	17,6	[7]
[illegible]—388	[illegible]	[8]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	5[illegible]*	
329—419	26**	

* Сосуд обработан $K_2B_4O_7$.
** Чистый сосуд.

Наряду с этим в литературе отмечается плохая воспроизводимость опытных данных, сильная зависимость скорости реакции от состояния стенок реакционного сосуда [4, 5], что приводит к изменению вида кинетической кривой и соответственно к отсутствию или появлению ускорения в начальной стадии реакции [5]. Трудность сопоставления экспериментальных данных лучше всего иллюстрируется табл. 1, где представлены значения энергии активации, найденные различными авторами, и данные настоящей работы. Разброс величин E показывает степень воспроизводимости различных кинетических измерений, что связывается, очевидно, с ролью гетерогенных факторов. Последнее — именно влияние природы поверхности на кинетику реакции окисления формальдегида — и явилось основной темой настоящей работы.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в струевых [1] и в статических условиях. В некоторых сериях опытов применялся также метод раздельного калориметрирования [11]. Скорость реакции определялась по данным химического анализа и измерению Δp. При работе в статических условиях эта величина регистрировалась стеклянным мембранным манометром.

Формальдегид для приготовления всех рабочих смесей готовился путем возгонки из параформальдегида. Анализ продуктов реакции на CO и CO_2 проводился методом [12]. Водород определялся сожжением на платиновой спирали. Растворимые в воде продукты реакции и формальдегид определялись соответственно: формальдегид — гидроксиламиновым методом, муравьиная кислота — 0,1 N $Ba(OH)_2$, перекись водорода — иодометрически [1] или при помощи титанового реактива на фотоэлектрокалориметре [13].

Первые опыты с применением метода раздельного калориметрирования показали сильную зависимость скорости реакции от состояния поверхности. Рис. 1 иллюстрирует разогрев центрального капилляра (диаметр

...м) при изучении реакции в чистом кварцевом сосуде в струевых усло...ях [11]. Кривая получена при перемещении дифференциальной термо...ры вдоль реакционного сосуда. Наличие пиков на кривой свидетель...ует о высокой чувствительности реакции к природе поверхности, когда ...кая неоднородность вызывает большие изменения в скорости реак...и. После нескольких опытов (5—10) кривая заметно сглаживает... что указывает на процессы стабилизации поверхности в ходе ...кции.

Расчеты теплового баланса, проведенные по данным этой серии опытов ...оответствии с методом раздельного калориметрирования, показали, что значительная доля (~70%) всего реакционного тепла выделяется на поверхности, или, во всяком случае, реакция сильно локализована у стенки реакционного сосуда.

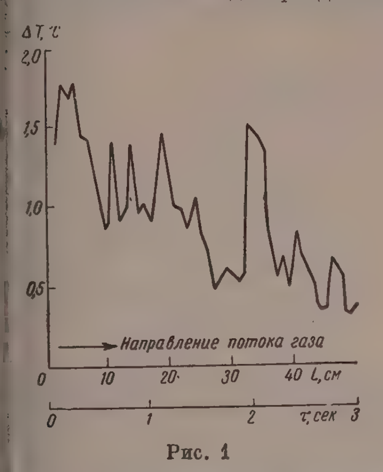


Рис. 1

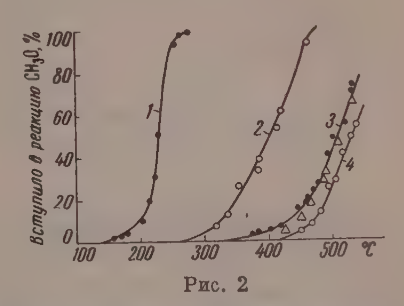


Рис. 2

Рис. 1. Кривая разогрева, полученная методом раздельного калориметрирования в струе, как характеристика чувствительности к состоянию поверхности $T = 370°$ C, $P_0 = 760$ *мм*; $P_{CH_2O} = 167$ *мм* (4,2 *ммоль / л*); $P_{возд} = 573$ *мм* рт. ст. Сосуд — чистая кварцевая трубка, $V = 50$ *мл*, диаметр 30 *мм*. Скорость струи 45 *мл / мин*

Рис. 2. Влияние природы поверхности реакционного сосуда ($V = 122$ *мл*, $S / V = 10$) на скорость реакции окисления. Получено в струевых условиях $P_0 = 760$ *мм*, $P_{CH_2O} = 80$ *мм*, $P_{возд} = 680$ *мм* рт. ст. Скорость струи — 75 *мл/мин*. *1* — поверхность сосуда покрыта PbO; *2* — стекло ничем не обработано; *3* — черные точки $K_2B_4O_7$, треугольники KCl; *4* — CsCl

В другой серии опытов (рис. 2), проведенной также в струевых усло...ях, исследовалась роль различных покрытий, нанесенных на поверх...сть реакционного сосуда. Некоторые покрытия, например PbO, по ...авнению с чистым стеклянным сосудом резко катализируют реак...ю. Обработка того же реакционного сосуда другими веществами (...$_2B_4O_7$, KCl, CsCl) значительно понижает скорость окисления формаль...гида. Исследование продуктов реакции показало, что изменение поверх...сти существенным образом влияет на химизм реакции. Так, например, ...истом стеклянном сосуде (рис. 2, кривая *2*), наряду с конечными продук...ми окисления CO, H_2O, CO_2, всегда содержится также перекись водоро... концентрация которой может сильно варьировать в зависимости ...условий опыта. С другой стороны, при работе с сосудами, обработан...ми $K_2B_4O_7$, нам никогда не удавалось обнаружить даже следов H_2O_2. ...следующие опыты показали, что кинетика реакции в таких различных ...удах также различна. Описанные ниже опыты проводились с двумя ...пами реакционных сосудов: чистыми, т. е. кварцевыми или стеклянными ...акционными сосудами, которые подвергались единственной обработке — ...истке хромовой смесью с последующей отмывкой дистиллированной ...дой, и сосудами, обработанными 2%-ным раствором $K_2B_4O_7$.

На рис. 3 представлены значения ΔP и измеренные методом раздель
ного калориметрирования ΔT, полученные для статических услови
при работе с сосудом, обработанным $K_2B_4O_7$. Сопоставимость значени
ΔT и скорости реакции w, полученной путем дифференцирования кри
вой 1, показана на кривой 2. Данные этой серии опытов отличалис
хорошей воспроизводимостью и четким отсутствием периода индукци
Расчет теплового баланса показал, что и в этих условиях роль гетер
генных факторов велика. Покажем это на примере данных рис. 3. По
лагая, что основным направлением является $CH_2O + {}^1/_2O_2 \rightarrow CO + H_2O +$
$+ 58{,}5$ *ккал* и принимая теплопроводность газовой смеси равной тепло
проводности воздуха $\lambda_{487} = 12{,}5 \cdot 10^{-5}$ *кал/см·сек·град* в соответствии

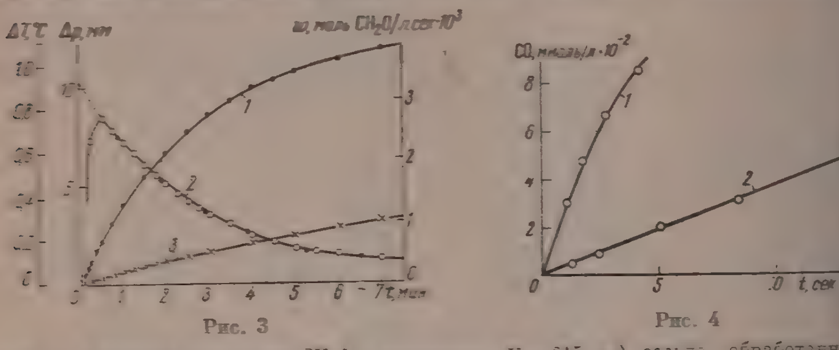


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Кинетика окисления CH_2O в кварцевом ($V = 215$ *мл*) сосуде, обработанно
$K_2B_4O_7$. Получено в статике: 1 — изменение давления: $T = 437°$ C $P_0 = 493$ *м*
$P_{CH_2O} = 49$ *мм* (0,8 *ммоль/л*); $P_{O_2} = 86$ *мм*, $P_{N_2} = 358$ *мм* рт. ст.; 2 — черны
точки — скорость реакции w [*ммоль* CH_2O/*л·сек*$\cdot 10^3$], найденная дифференировани
кривой 1, белые кружки — значения ΔT. Резкий изгиб кривой при $t \sim 0{,}5$ мин. связа
с тепловой инерционностью центрального капилляра; 3 — изменение давления. $T = 377°$
$P_0 = 470$ *мм*, $P_{CH_2O} = 58$ *мм* (1,43 *ммоль/л*); $P_{O_2} = 82$ *мм*, $P_{N_2} = 324$ *мм* рт. с

Рис. 4. Кинетика окисления CH_2O в кварцевом сосуде (диаметр 28 *мм*, $V = 117$ *м*
обработанном $K_2B_4O_7$. Получено на струевой установке при $P_0 = 760$ *мм* рт. с
для смесей с воздухом. Кривая 1 — $T = 550°$ C, $P_{CH_2O} = 0{,}185$ *ммоль/л*; 2 — T
$= 498°$ C, $P_{CH_2O} = 0{,}202$ *ммоль/л*

методом раздельного калориметрирования, для скорости реакции, отв
чающей моменту $t = 0$, находим $\Delta T_{гомог} = 1{,}47°$ и $\Delta T_{гетерог} = 0{,}25°$. Опы
ные данные дают $\Delta T_{оп} = 0{,}89°$. Несовместимость значений $\Delta T_{оп}$ и $\Delta T_{г}$
указывает на большую роль поверхностных процессов. Подобный ра
чет для других $t = 0$ приводит к тому же результату.

Приведенные выше значения ΔT найдены в предположении, ч
единственными продуктами реакции являются CO и H_2O. Если, однак
учесть, как это следует из наших данных, возможность параллельно
образования CO_2 в количестве $\sim 0{,}1$ от CO, то соответственно получи
$\Delta T_{гомог} = 1{,}63°$ и $\Delta T_{гетерог} = 0{,}28°$, что никак не меняет сделанный в
ше вывод о роли гетерогенных факторов.

Для исследования кинетики при более высоких температурах (T
$> 450°$ C) была применена струевая методика. По данным анализа бы
получены зависимости, представленные на рис. 4, где глубина превр
щения характеризуется содержанием CO в продуктах реакции.

Сочетая опыты в статических условиях и в струе, удалось исследова
кинетику в интервале от 377 до 550° C. Полученные в этих опытах кин
тические кривые не имеют периода индукции, так что максимальная ск
рость всегда отвечает моменту времени $t = 0$.

Эти же данные позволили проверить зависимость скорости реакц
от концентрации исходных компонентов. Так, кривые рис. 5 построе

данным серии опытов, проведенных при температурах 437 и 402,5° С, различной начальной концентрации формальдегида. На этом графике чальная скорость реакции $w = (dP/dt)_{t=0}$ нанесена в зависимости квадрата исходной концентрации формальдегида. Из рисунка видно, о экспериментальные данные позволяют провести прямые линии, т. е. чальная скорость реакции зависит от концентрации формальдегида по эрому порядку, что согласуется с данными многих исследователей. ım не удалось достаточно точно показать, что этот же закон $[CH_2O]^2$ раведлив также и по всему ходу опыта. Расчет, основанный на экспериьнтальных данных (см. например, рис. 3 кривые *1* и *2*) в предположении, о $\Delta[CH_2O] = 2\,\Delta P$, показывает, что второй порядок по формальдегиду

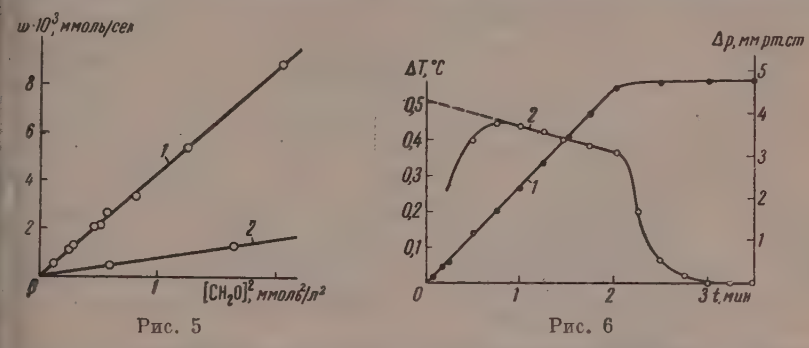


Рис. 5   Рис. 6

Рис. 5. Определение порядка реакции по формальдегиду. Получено в статике для смесей с воздухом при $P_0 = 490$ *мм* рт. ст. Кварцевый реакционный сосуд ($V = 215$ *мл*), обработан $K_2B_4O_7$. Кривая *1* — $T = 437°$ С, P_{CH_2O} менялось в пределах 15,6—63 *мм* рт. ст. (0,355—1,43 *ммоль/л·сек*); кривая *2*—то же для $T = 402{,}5°$ С

Рис. 6. Кинетика окисления CH_2O при малом содержании кислорода. Получено в статике. Кварцевый реакционный сосуд ($P_0 = 215$ *мл*), обработан $K_2B_4O_7$, $T = 408°$ С. $P_0 = 500$ *мм*; $P_{CH_2O} = 66$ *мм* рт. ст. (1,56 *ммоль / л*), $P_{O_2} = 4$ *мм*; $P_{N_2} = 420$ *мм* рт. ст. *1* — изменение давления; *2* — разогрев центрального капилляра

храняется лишь примерно до 50% превращения исходного CH_2O. Возэжно, что наблюдаемое отклонение связано с известной неточностью наих измерений и расчетов, в которых, в частности, не учитывается образоние CO_2. В соответствии с имеющимися в литературе сведениями скорость акции не зависит от содержания кислорода.

В настоящей работе было проведено несколько опытов, в которых держание кислорода в исходной смеси менялось от 4 до 20 *мм* рт. ст. онцентрация формальдегида составляла 60 *мм* рт. ст. Смесь разбавлялась этом до 480 *мм* рт. ст. Начальная скорость реакции, определяемая по ΔP, не зависела от содержания кислорода. В этих опытах применялся акционный сосуд, обработанный $K_2B_4O_7$. На рис. 6 представлены реьльтаты одного из опытов этой серии. По экспериментальным данным скоэсть реакции может быть найдена либо по величине разогрева ΔT ривая *2*), которая пропорциональна скорости реакции окислеия, либо по наклону кривой *1*, т. е. по изменению давлеия*. Оба эти метода позволяют видеть, что при $t = 2$ мин. реак-

* Нужно обратить внимание на то, что, как это следует по данным некоторых торов [2, 9, 10] и нашим, при малой концентрации кислорода (меньше 1 *мм* рт. ст.) P уже не может явиться мерилом скорости реакции окисления, поскольку на ее эне возникает реакция распада, и кривая ΔP отвечает уже сумме двух процессов — кислительного и крекингового. В некоторых опытах с малым содержанием кислорода ами наблюдалось даже ускорение роста давления, которое замечалось за 10—20 сек. полной остановки реакции. Поэтому постоянство наклона кривой *1* рис. 3 нельзя ринимать за постоянство скорости реакции окисления.

ния внезапно останавливается, что связано с израсходованием кисло-рода. На кривой 2 эта остановка искажена тепловой инерционностью термопары и изолирующего ее кварцевого капилляра. Эта же тепловая инерционность вносит искажение и в начальную часть кривой. На этом начальном участке истинный ход кривой ΔT показан пунктиром (рис. 6)

Проследим ход реакции в течение первых 2 мин. За это время концентрация формальдегида в смеси падает на $2\Delta P$, т. е. становится равной $66-2\cdot4.8=56.4$ *мм* рт. ст. Только за счет падения концентрации CH_2O скорость реакции, считая от начала опыта, должна упасть в $66^2/56.4^2\approx$ ≈1.4 раза. Сравнение значений ΔT в начале и при $t=2$ мин. дает эту же величину: $0.52°/0.37°\approx1,4$. Таким образом скорость, определяемая

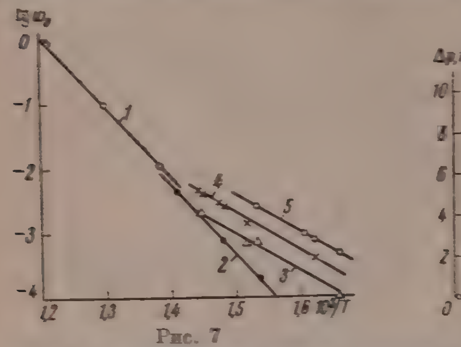


Рис. 7

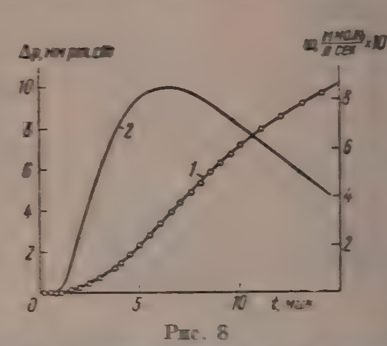


Рис. 8

Рис. 7. Определение энергии активации: *1* — кварцевый сосуд, обработан $K_2B_4O_7$. Получено на струевой установке. Данные пересчитаны для исходной P_{CH_2O} 1 *ммоль/л*; *2* — то же для статических условий; *3*, *4* и *5* — сосуд «чистый». Получено в статике: P_{CH_2O} соответственно 0,44; 0,64 и 0,84 *ммоль/л*

Рис. 8. Кинетика окисления CH_2O в «чистом» кварцевом ($V=200$ *мл*) сосуде. Получено в статике. $T=351°$ C, $P_1=480$ *мм*; $P_{CH_2O}=33$ *мм* (0,84 *ммоль/л*); $P_{возд}=447$ *мм* рт. ст. *1* — ΔP; *2* — скорость реакции w, найденная дифференцированием кривой *1*

по тепловому эффекту реакции, подчиняется закону $[CH_2O]^2$ и не зави-сит от концентрации кислорода, которая в рассматриваемом интервале ме-няется во много раз — от 4 до малых долей *мм* рт. ст.

Измерение кинетики реакции окисления при разных температура позволило определить суммарную энергию активации. При этом мы вос-пользовались опытными данными, полученными в струевых условиях в статике. В табл. 2 представлены данные различных опытов. Четыре и шести приведенных в этой таблице величин скоростей получены по дан-ным, представленным на рис. 3 и 4. Расчет энергии активации проведе применительно к некоторой «приведенной» скорости w_0, рассчитанной соответствии с законом $w\sim[CH_2O]^2$ для концентрации CH_2O, равно 1 *ммоль/л*. В таблице помещен пересчетный множитель $\alpha=1/[CH_2O]^2$ Полученные таким путем данные представлены на рис. 7 (кривые *1* и *2* Существенно, что в широком температурном интервале, при совершен-но разных, но одинаково обработанных $K_2B_4O_7$ реакционных сосуда на различных установках — струевой и статической, получены практи-чески совместимые результаты. Расчет энергии активации по этим данны приводит к величине 50 *ккал*, что резко отличается от известных в литера-туре значений.

При работе с «чистыми» реакционными сосудами кинетика реакци существенно меняется. Значительно снижается температура (рис. 2 Кинетическая кривая, построенная по изменению давления, носит ярк

ыраженный автокаталитический характер с периодом индукции до од-
ой и более минут (рис. 8) и в корне отличается от аналогичной кривой,
олученной при работе с обработанными $K_2B_4O_7$ сосудами (рис. 3, кривые
и *3*). В продуктах реакции, наряду с CO, H_2O и CO_2, содержатся новые
ещества: H_2O_2, $(CH_2OH)_2O_2$, HCOOH, H_2, которые не обнаруживаются
бычными методами анализа в опытах с сосудами, обработанными $K_2B_4O_7$.
одержание этих соединений оказывается в некоторых случаях значитель-
ым, и, если считать в молярных долях, может доходить до 1/4 или даже
3 от исходного формальдегида. Приведем несколько опытных данных,

Таблица 2

Исходные данные и расчет для определения энергии активации
(сосуд обработан $K_2B_4O_7$)

…тод проведения опыта	T°, C	$[CH_2O]$, *ммоль/л*	$\frac{d[CH_2O]_0}{dt}$ *ммоль/л. сек*	α	W_0, *ммоль/л. сек*	$\lg W_0$
…руевые условия	550	0,185	$3,1\cdot10^{-2}$	29,2	0,91	—0,04
	498	0,202	$3,9\cdot10^{-3}$	24,5	$9,6\cdot10^{-2}$	—1,02
	451,5	2,05	$4,6\cdot10^{-2}$	0,24	$1,1\cdot10^{-2}$	—1,96
…атические условия	437	0,90	$3,2\cdot10^{-3}$	1,24	$4,0\cdot10^{-3}$	—2,40
	402,5	1,29	$1,31\cdot10^{-3}$	0,60	$7,8\cdot10^{-4}$	—3,11
	377	1,43	$4,2\cdot10^{-4}$	0,49	$2,05\cdot10^{-4}$	—3,69

олученных при работе в струевых условиях и атмосферном давлении со
лесями формальдегида с воздухом. При 510° С и времени пребывания
сек. содержание H_2O_2 составило более 25% по отношению к исходному
H_2O [1]. В других опытах, проведенных при 333 и 355° С, времени пре-
ывания 1 ½—2 ½ мин. и исходном содержании CH_2O в смеси 15—25%,
ыло найдено, что количество H_2 и HCOOH в продуктах реакции состав-
ляет соответственно 25 и 34%, считая на исходный CH_2O. Нами [1] были
ысказаны соображения о путях образования этих новых продуктов,
оторые, по-видимому, связаны с первичной равновесной реакцией $H_2O_2 +$
$2CH_2O \rightleftarrows (CH_2OH)_2O_2$ и последующим распадом $(CH_2OH)_2O_2 \rightarrow H_2 +$
2HCOOH. Эти вторичные процессы протекают, по-видимому, не в са-
ом реакционном сосуде, а, главным образом, при более низкой темпера-
ре во вспомогательных частях установки. Таким образом исходным на-
лом этих новых продуктов, образующихся при работе с чистым сосудом,
вляется H_2O_2. Контрольные опыты с добавками H_2O_2 подтвердили этот
.

При окислении формальдегида возможны два пути образования водо-
да. Один из них идет через распад $(CH_2OH)_2O_2$ с одновременным
бразованием муравьиной кислоты. При этом необходимо первоначаль-
е образование H_2O_2. Второй путь есть крекинг формальдегида, кото-
ый можно наблюдать при малом содержании кислорода в смеси. В
ом случае окислительное направление $H\dot{C}O + O_2 \xrightarrow{w_1} CO + H\dot{O}_2 + 20$ *ккал*
же не может конкурировать с распадом $H\dot{C}O \xrightarrow{w_2} H + CO - 27$ *ккал*,
образовавшиеся атомы $\dot{H}$ быстрее реагируют с молекулой формальде-
да $\dot{H} + CH_2O \rightarrow H_2 + H\dot{C}O$, чем вступают в реакцию с кислородом $\dot{H} + O_2 +$
$M \rightarrow H\dot{O}_2 + M$. Именно этот путь крекинга вызывает ускорение роста
P, наблюдавшееся Ваннее [10] и нами в период, предшествующий полному
расходованию кислорода.

Эти соображения можно подтвердить следующим ориентировочным
асчетом. Скорость окислительной реакции $w_1 = [H\dot{C}O][O_2]\cdot10^{-10} e^{-E_1/RT}$,
е E_1 не более 4 *ккал*. Скорость реакции распада $w_2 = [HCO]\cdot10^{13}\ e^{-E_2/RT}$,

где $E_2 \simeq 27$ *ккал*. Соответственно для $T = 700°$ К имеем $w_1/w_2 = 5{,}5 \cdot 10^{-17}$ [O_2]. Если концентрация кислорода составляет 1 *мм* рт. ст. или $\sim 10^{16}$ *молекул / см*^{3}, то $w_1/w_2 \sim 2$, т. е. для принятых в расчете констант и допущений (например, не учитывается стерический фактор), окислительное направление еще преобладает над крекингом, а при больших P_{O_2} крекинг вообще не имеет места. Понятно, что с изменением температуры эти условия меняются.

При работе в статических условиях кинетические измерения основывались, как это применялось многими авторами, на замерах ΔP. В опытах с чистым реакционным сосудом этим методом было установлено наличие периода индукции, так что скорость реакции, определяемая как dP / dt, начиная от $t = 0$, всегда растет и лишь спустя некоторое время (рис. 8 — через 6—7 мин.) достигает максимума.

Для определения энергии активации реакции в чистом сосуде была взята серия опытов, проведенных при одинаковой начальной концентрации формальдегида и в каждом опыте определялась максимальная скорость $w_{макс}$. Эти величины в координатах $\lg w_{макс} - 1 / T$ для трех различных исходных концентраций $P_{[CH_2O]_0}$ представлены на рис. 7 (кривые *3*, *4* и *5*). Из рисунка видно, что для всех трех серий опытов, которые охватывают интервал температур от 329 до 419° С, можно провести достаточно четкие прямые и найти отсюда энергию активации, равную 26 *ккал*. Эта величина близка к имеющимися литературным данным (табл. 1).

Проведенные опыты отчетливо иллюстрируют решающую роль поверхности реакционного сосуда, которая определяет не только кинетику реакции окисления CH_2O, но и состав продуктов. По-видимому, своеобразным критерием условий протекания реакции является наличие или отсутствие H_2O_2. Последняя, в свою очередь, образуется, вероятно, в результате $H\dot{O}_2 + CH_2O \rightarrow H_2O_2 + H\dot{C}O$. Таким образом, чувствительность реакции к состоянию поверхности реакционного сосуда заключается, по-видимому, в том, насколько данная поверхность оказывается активна по отношению к перекиси водорода или радикалу $H\dot{O}_2$. Что касается перекиси водорода, то известно, что скорость ее термического распада в большой степени зависит от состояния и природы поверхности реакционного сосуда [15]. Имеющиеся данные о гибели радикалов $H\dot{O}_2$ на различных поверхностях [16] также свидетельствуют о том, что ε_{HO_2} может меняться в широких пределах до 10^{-5}. Эти примеры дают дополнительные основания связывать такое сильное воздействие поверхности именно с поведением перекиси водорода или перекисного радикала. По-видимому, подобную же роль эти соединения играют и при окислении углеводородов, поскольку, как показано последними работами [17, 18], CH_2O и H_2O_2 являются промежуточными продуктами в реакции окисления углеводородов.

Авторы приносят глубокую благодарность проф. А. Б. Налбандяну за ценную дискуссию.

Выводы

Исследовалось влияние природы поверхности реакционного сосуда на кинетику окисления формальдегида. Применялись два типа реакционных сосудов: чистый и обработанный $K_2B_4O_7$. Показано, что в сосудах, обработанных $K_2B_4O_7$, реакция протекает без автоускорения. Основными продуктами являются CO, H_2O и CO_2. Энергия активации составляет 50 *ккал*. В чистых стеклянных и кварцевых сосудах наблюдается значительный период индукции по ΔP, и появляются новые продукты реакции: H_2O_2, $(CH_2OH)_2O_2$, $HCOOH$ и H_2. В этих условиях опыта энергия активации составляет 26 *ккал*.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
17.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Маркевич и Л. Ф. Филиппова, Ж. физ. химии, 31, 2649, 1957.
2. M. M. Vanpeé, C. R., 242, 373, 1956.
3. W. A. Bone a. J. B. Gardner, Proc. Roy. Soc., A154, 297, 1936.
4. А. А. Анисонян, С. Я. Бейдер, А. М. Маркевич и А. Б. Налбандян, Ж. физ. химии, 33, 1695, 1959.
5. M. D. Scheer, Fifth Simposium (International) on Combustion. New York, 1955, стр. 435.
6. R. Forta, C. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., A129, 284, London, 1930.
7. R. Spence, J. Chem. Soc., 649, 1936.
8. F. F. Showden a, D. W. G. Style, Trans. Faraday Soc., 35, 426, 1939.
9. D. W. E. Axford a, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., A 192, 518, London, 1948.
10. M. M. Vanpeé, Bull. Soc. chim. belges., 62, 285, 1953.
11. А. М. Маркевич, Ж. физ. химии, 30, 735, 1956.
12. Б. Брунс, Г. Брауде и Д. Циклис, Ж. аналит. химии, 2, 294, 1947.
13. G. M. Eisenberg, Industr. and Engng, Chem. Analyt. ed., 15, 327, 1943.
14. А. М. Маркевич, Р. И. Мошкина, Л. Ф. Филиппова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 4, 502, 1958.
15. P. Y. Giguere, Cand. J. Res., 25B, 135, 1947.
16. А. Б. Налбандян и В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, Изд-во АН СССР, 1949, Москва.
17. A. C. Egerton, G. J. Minkoff a. Salooja, Combustion a. Flame, 1, 25, 1957.
18. И. Н. Антонова, В. А. Кузмин, Р. И. Мошкина, А. Б. Налбандян, М. Б. Нейман, Г. И. Феклисов, Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 5, 789, 1955.

THE PART PLAYED BY HETEROGENEITY FACTORS IN THE OXIDATION OF FORMALDEHYDE

A. M. Markevich and *L. F. Filippova* (*Moscow*)

Summary

A study has been made of the effect of the nature of the surface of a reaction vessel on the kinetics of formaldehyde oxidation. Two types of vessels were used, namely, «uncontaminated» and treated with $K_2B_4O_7$. In the latter case the reaction has been shown to proceed without autoacceleration. The principle reaction products are CO, H_2O and CO_2. The activation energy is 50 kcal. In uncontaminated glass and quartz vessels a considerable induction period with respect to ΔP is observed and new reaction products H_2O_2, $(CH_2OH)_2O_2$, HCOOH and H_2, are formed. Under such conditions the activation energy is 26 kcal.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 10

ДЛИТЕЛЬНАЯ ТВЕРДОСТЬ КАК МЕТОД ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В. П. Шишокин, В. А. Агеева и Н. А. Вихорева

Длительной твердостью можно назвать механическую характеристику, показывающую изменение твердости в зависимости от продолжительности приложения нагрузки.

Ранее было показано [1, 2], что зависимость между диаметром отпечатка d шариковой пробы при статическом методе определения твердости и продолжительностью нагрузки τ может быть выражена функцией вида $d = a\tau^n$, где a и n — постоянные. Поскольку для значительного интервала диаметров отпечатков (от 1 до 5,5 *мм*) между величинами бриневской твердости H_B и диаметром отпечатка d существует зависимость [3], выражаемая формулой $H_B = a_1 d^{-2,04}$, то будем иметь

$$H_B = a_1 d^{-2,04} = a_1 a^{-2,04} \tau^{-2,04n} = a_2 \tau^{n'}.$$

Величина n', равная $-2,04n$, представляет собой скоростной показатель твердости. Показатель же n может быть вычислен по формуле

$$n = \frac{\lg d_2 - \lg d_1}{\lg \tau_2 - \lg \tau_1},$$

где d_1 и d_2 — диаметры отпечатков соответственно при продолжительностях нагрузки τ_1 и τ_2.

В настоящей работе сопоставлены изменения твердости в зависимости от изменения состава при различной температуре и различной продолжительности нагрузки.

Экспериментальная часть

Образцы приготовлялись обычно под слоем вапора, отливались в круглую железную изложницу с вертикальными стенками, отшлифовывались и отжигались в течение продолжительного времени. Сначала была определена твердость образцов при различной температуре, затем образцы были переплавлены, подвергнуты повторному отжигу и испытаны при различной продолжительности нагрузки (5, 30, 150, 720 и 1440 мин.). Поверочные анализы показали практическое постоянство состава до и после переплавки. Определения твердости проводились в приборе, описанном ранее [4].

В и с м у т — к а д м и й. Диаграмма плавкости системы висмут—кадмий представляет собой типичную диаграмму для случая образования эвтектических смесей с весьма малой взаимной растворимостью металлов друг в друге в твердом состоянии [5].

Сплавы висмута с кадмием содержали висмута (в ат. %): 2,7; 18,7; 44,6; 62,2 и 90,9. Отжиг длился 150 час. при 120°. Нагрузка составляла 39 *кг*.

Результаты испытаний изображены на рис. 1. На трех нижних кривых показано изменение диаметра отпечатка в зависимости от изменения состава сплавов при продолжительности нагрузки 5, 150 и 1440 мин., при

эм кверху отложены уменьшающиеся значения диаметра (в миллиметрах). оскольку между величинами твердости и диаметром отпечатка сущест- ует обратная зависимость, получающиеся при таком способе изображения ривые (изохроны) должны показать характер изменения твердости в за- исимости от изменения концентрации.

Следующие три кривые представляют собой изотермы твердости при 0, 90 и 130° (кверху также отложены уменьшающиеся значения диаметра тпечатка).

Изохроны твердости в данной системе изменяются при увеличении про- олжительности нагрузки в общем так же, как изменяются изотермы твер-

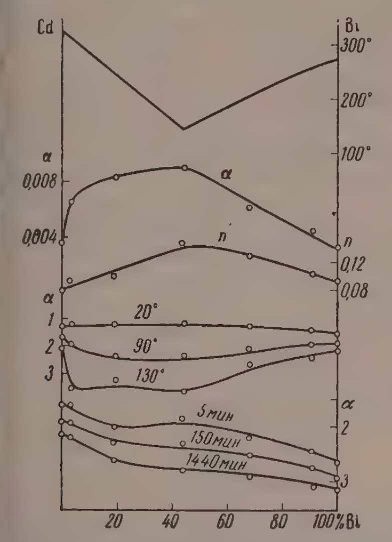


Рис. 1. Изменение твердости при различной продолжительности нагрузки и при различной температуре в системе висмут — кадмий

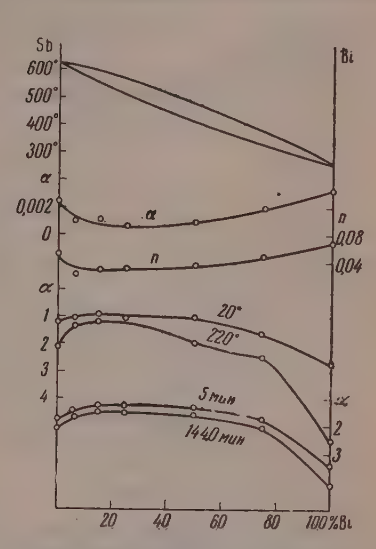


Рис. 2. Изменение твердости при различной продолжительности нагрузки и при различной температуре в системе висмут — сурьма

ости при повышении температуры. Особенно следует отметить, что изо- рона при большей выдержке нагрузки (1440 мин.) и изотерма при темпе- атуре, близкой к эвтектической (130°), представляют собой кривые, обра- ценные выпуклостью к оси концентраций, в то время как изохрона при алой продолжительности нагрузки (5 мин.) и изотерма при 20° явля- этся кривыми, обращенными вогнутостью к оси концентраций.

Еще выше расположены кривые, показывающие изменение скорост- ого показателя твердости n и температурного коэффициента твердости в зависимости от изменения состава сплава; обе кривые симбатны по тношению друг к другу и имеют максимум при эвтектическом составе обращены вогнутостью к оси концентраций).

В и с м у т — с у р ь м а. Диаграмму плавкости системы висмут — урьма можно считать типичным примером образования непрерывного яда твердых растворов [5].

Сплавы висмута с сурьмой были приготовлены с содержанием 6, 15, 5, 50 и 75 ат. % висмута. Сплавы, богатые сурьмой, готовились в графи- овых тиглях под слоем угля, а сплавы, богатые висмутом, — в фарфоро- ых тиглях под слоем экстравапор. Сплавы отжигались в течение 60 дней ри 220°.

Сначала была исследована твердость при 25, 80, 150 и 220° при на- рузке 36 *кг* в течение 30 мин. Зависимость между логарифмом диаметра

отпечатка и температурой определилась прямыми линиями, что находится в согласии с ранее установленными закономерностями [3, 4]; исключение составил лишь сплав с содержанием 50% висмута, показавший значительное понижение твердости при 220° (что требует специального изучения). На изотермах твердости был выявлен пологий максимум в пределах 6—50% висмута.

Затем те же образцы сплавов висмута с сурьмой, отшлифованные и отожженные в течение 24 час. при 220°, были испытаны на твердость при различной продолжительности нагрузки; нагрузка составляла 69,4 *кг*. Нагрузка на шарик (диаметром 10 *мм*) подавалась мгновенно, но без удара

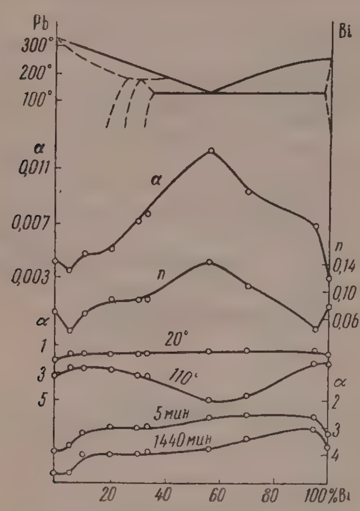


Рис. 3. Изменение твердости при различной продолжительности нагрузки и при различной температуре в системе висмут — свинец

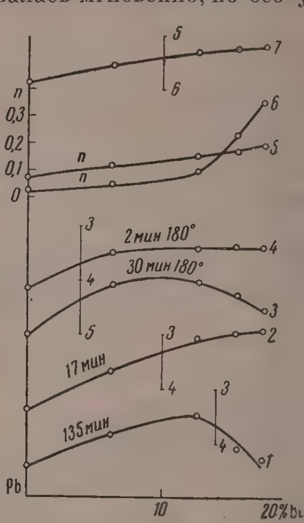


Рис. 4. Изменение твердости при различной продолжительности нагрузки и при различной температуре в твердом растворе висмута в свинце

при помощи рычажного приспособления. Результаты испытаний изображены на рис. 2, на котором две нижние кривые представляют собой изохроны твердости при продолжительности испытания 5 и 1440 мин., эти кривые оказались симбатными по отношению к вышележащим изотермам твердости данной системы при 20 и 220°.

Следующие две кривые показывают изменение скоростного показателя n и температурного показателя твердости α в зависимости от состава сплавов; эти кривые тоже симбатны по отношению друг к другу и имеют небольшую выпуклость к оси концентраций.

В и с м у т — с в и н е ц. Диаграмма плавкости этой системы показывает значительную область твердых растворов со стороны свинца и небольшую растворимость свинца в висмуте, кроме того, имеется бертоллидная фаза от 25 до 33% висмута [5].

Образцы сплавов висмута со свинцом имели состав: 5; 10; 20; 30; 33,3; 56,3; 70 и 95 ат.% висмута; они были отожжены при 100° в течение 100 час. Длительная твердость определялась при нагрузке 39 *кг*. Результаты испытаний изображены на рис. 3. На этом рисунке две нижние кривые представляют собой изохроны твердости при длительности испытания 5 и 1440 мин.; в общем они симбатны расположенным выше изотермам твердости при 20 и 110° [7] (значительно большую выпуклость к оси концентраций имеет лишь изотерма при 110°, близкой к эвтектической температуре).

Две следующие кривые, показывающие изменение скоростного пока-
еля твердости n и температурного коэффициента твердости α в зависи-
ти от изменения состава, в общем симбатны по отношению одна к дру-
и имеют максимум при эвтектическом составе.

В данной системе был дополнительно исследован твердый раствор
мута в свинце (при комнатной температуре растворимость висмута в
нце составляет не менее 15%, а при 180°~25%). Сплавы были при-
овлены с содержанием висмута: 6,25; 12,5; 15 и 17,5 ат.%. Результаты
еделений твердости при различной температуре и различной скорости
ормирования изображены на рис. 4, на котором по горизонтали
ожен состав сплавов, а по вертика-
— уменьшающиеся кверху величины
метра отпечатка в скользящем мас-
бе (кривые *1—4* и *7*), а также значе-
скоростного показателя твердости n
величивающиеся кверху).

Кривые *1* и *2* показывают изменение
рдости при 20°, при постепенном нара-
нии нагрузки (при водяном нагружении
до 43 *кг* в течение соответственно
и 17 мин. Кривые *3* и *4* характеризуют
енение статической твердости, опре-
енной под нагрузкой 12 *кг* при 180° в
ние соответственно 30 и 2 мин. Кри-
, определяющие изменение твердости
одинаковых скоростях деформирова-
(*1* и *3*— при малой скорости, *2* и
при большой скорости), симбатны по
ошению друг к другу.

Кривые *5* и *6* показывают зависимость
ду составом и скоростным показателем
рдости n соответственно при статичес-
нагрузке и водяном нагружении;
направлены выпуклостью к оси кон-
граций.

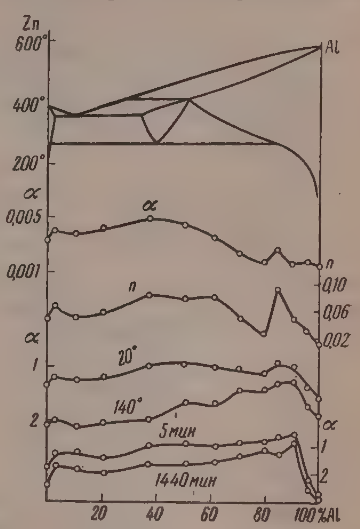


Рис. 5. Изменение твердости при различной продолжительности нагрузки при различной температуре в системе алюминий—цинк

Кривая *7* определяет изменение ударной твердости (характеризуемой
овенным приложением нагрузки и, следовательно, наибольшей ско-
сью деформирования) в зависимости от изменения состава. Эта кри-
симбатна по отношению к кривым *2* и *4*.

А л ю м и н и й — ц и н к. Образцы сплавов алюминия с цинком
и отожжены в течение 900 час. при 300°. Определение длительной
рдости производилось при 69,4 *кг*. Результаты испытаний изображены
рис. 5. Две нижние кривые на рис. 5, представляющие собой изохроны
рдости при продолжительности нагрузки 5 и 1440 мин., в общем сим-
ны по отношению к вышележащим изотермам твердости при 20 и 140°.
Сложный характер изохрон и изотерм твердости в этой системе опре-
ляется сложностью диаграммы состояния системы [5].

Линии скоростного показателя твердости n и температурного коэф-
иента твердости α также симбатны друг к другу. Наличие на этих
иях максимума при 80% цинка указывает на значительное понижение
рдости данного сплава как при нагревании, так и при увеличении
должительности нагрузки. Однако отмеченное в прежних работах
8] повышение твердости этого сплава при нагревании свыше 260° не
ло, конечно, найти отражения при определении твердости при разных
должительностях нагрузки.

К а д м и й — р т у т ь. Был исследован твердый раствор со сто-
ы кадмия. Растворимость ртути в кадмии составляет при комнатной
пературе ~20 ат.% и с повышением температуры несколько увеличи-

вается. Сплавы были приготовлены с содержанием 6,2; 12,5 и 18,7 ртути. Результаты определений твердости при различных условиях изо ражены на рис. 6.

Кривые *1* и *2* показывают изменение статической твердости п нагрузкой 34,4 *кг* соответственно в течение 30 и 1 мин. при 100°. Кр вые *3* и *4* характеризуют изменение статической твердости под н грузкой 34,4 *кг* соответственно в течение 30 и 1 мин. при 18°. Обе па кривых симбатны по отношению друг к другу.

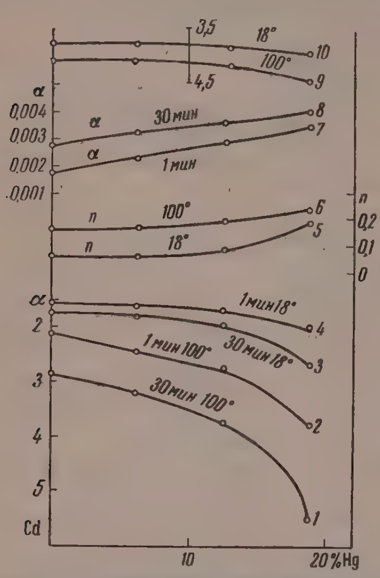


Рис. 6. Изменение твердости при различной продолжительности нагрузки и при различной температуре твердого раствора ртути в кадмии

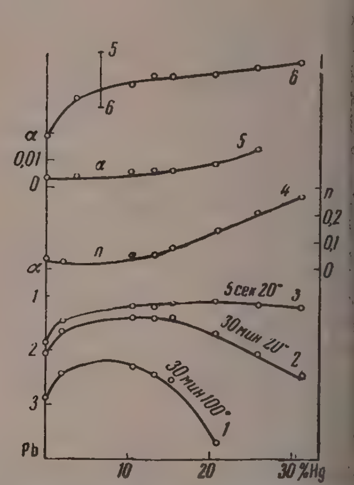


Рис. 7. Изменение твердости при различной продолжительности нагрузки и при различной температуре твердого раствора ртути в свинце

Кривые *5* и *6* определяют изменение скоростного показателя твердос *n* соответственно при 18 и 100° и направлены выпуклостью к оси ко центраций, а кривые *7* и *8* — изменение температурного коэффициен твердости α соответственно при продолжительности нагрузки 1 и 30 ми В общем обе пары кривых симбатны друг к другу.

На кривых *9* и *10* показано изменение ударной твердости соответс венно при 100 и 18°: при 100° наблюдается более резкое понижен твердости при увеличении содержания ртути, чем при 18°. Обе крив симбатны кривым *1—4*.

Свинец — ртуть. Был исследован твердый раствор со сторо свинца. Растворимость ртути в свинце составляет при комнатной темп ратуре ~23 ат.% ртути и с повышением температуры несколько увел чивается. Сплавы были приготовлены с содержанием 5,2; 10,3; 12, 15,4; 20,5; 25,6 и 31% ртути. Результаты определений твердости п различной температуре и различной скорости деформирования предста лены на рис. 7.

Кривая *1* показывает изменение статической твердости под нагрузк 10 *кг* в течение 30 мин. при 100°. Кривые *2* и *3* характеризуют изме ние статической твердости под той же нагрузкой при 20° соответс венно при продолжительности нагрузки 30 и 5 мин., причем значител ное понижение твердости при увеличении содержания ртути имеет мес

ль при продолжительности нагрузки 30 мин. (т. е. при малой скоро- деформации).

Кривые *4* и *5* определяют изменение соответственно скоростного пока- еля твердости *n* и температурного коэффициента твердости *α*, обе ивые симбатны друг к другу.

На кривой *6* показано изменение ударной твердости при 20° в зави- юсти от изменения состава. Практически кривая *6* симбатна по отно- нию к кривой *3*.

Обсуждение результатов

Диаграммы состав — твердость как для систем с наличием механиче- х смесей, так и для систем с неограниченной и ограниченной раствори- тью в твердом состоянии показывают симбатность изотерм и изохрон рдости, определяемых при наковых условиях темпера- ы и скорости деформирова- .

В системах с наличием меха- еских смесей компонентов термы и изохроны твердости величением температуры и ньшением скорости деформи- ания постепенно изменяют й характер, переходя из кри- , обращенных вогнутостью и концентраций, в кривые, ащенные выпуклостью к этой (рис. 8). Соответственно вые температурного коэф- иента твердости *α* и скоро- ого показателя твердости *n* тих системах обращены вог- остью к оси концентраций.

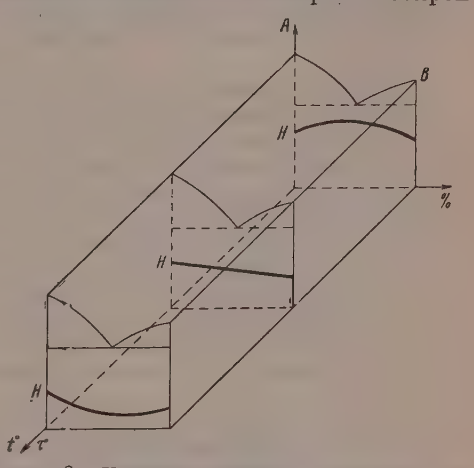


Рис. 8. Инверсия изохрон твердости при увеличении продолжительности нагрузки в системах эвтектического типа

По Н. С. Курнакову [9] твер- ть системы, образованной ме- ическим соположением компонентов, представляет линейную функцию тава. Однако в работах Н. С. Курнакова и его сотрудников наблюдается пределенность в отношении способа выражения концентрации состав- ющих системы. Так, в работе Н. С. Курнакова и А. Н. Ахназарова [10] молинейная зависимость между твердостью и составом дается при вы- кении состава в весовых процентах. А. И. Глазунов и М. М. Матвеев] дают прямолинейную зависимость между твердостью и составом, вы- кая состав в атомных процентах. В. А. Немилов [12] считает, что ли- ная зависимость между твердостью и составом имеет место при выра- нии состава в объемных процентах. Между тем В. Я. Аносовым [13] ю показано, что линейная зависимость между составом и каким-нибудь йством системы может существовать лишь при каком-либо одном спо- е выражения концентрации. А. Э. Никеров [14] провел физико-матема- еское исследование зависимости между составом и свойствами систем, азованных механическим соположением компонентов, и пришел к лючению, что для большинства свойств не может быть установлено означного соответствия между составом и свойством, так как послед- часто зависит не только от концентрации сплава, но и от размеров и положения поверхностей раздела фаз.

Кроме того, в системах с наличием механических смесей, в особен- ти в сплавах эвтектического типа, вследствие наибольшего соприкос- ения между фазами (а также относительно низкой температуры плав-

ления) получает наибольшее развитие указываемый А. А. Бочваром [1 растворно-осадительный механизм «залечивания» пороков, возника щих в период деформации. Процессы «залечивания» требуют времени д своего развития: чем медленнее происходит деформация или чем вы температура, при которой она осуществляется, тем более благоприят условия для развития процессов, восстанавливающих пластичнос Поэтому при очень медленном приложении нагрузки или испытании п повышенной температуре сплавы эвтектического типа могут характе зоваться относительным минимумом твердости, что и вызывает отк нение свойств эвтектических систем от правила аддитивности. На клонение от аддитивности свойств смесей порошковых тел ука Л. А. Ротинян [16].

В системах, представляющих собой неограниченные или ограниченн твердые растворы, изотермы и изохроны твердости, определяемые п одинаковых условиях, также являются симбатными по отношению д к другу. Симбатными в этих системах являются и кривые температурно коэффициента твердости и скоростного показателя твердости; одна эти кривые обращены выпуклостью к оси концентрации. Последнее о стоятельство имеет практическое значение: твердые растворы мень понижают свою твердость при повышении температуры и уменьшении ск рости деформирования, чем чистые металлы и сплавы эвтектического ти (до определенных температур, пока не сказывается разность в темпер турах плавления).

В некоторых системах (свинец — ртуть, свинец — висмут) изотермы изохроны твердости образуют при определенных условиях максим внутри области первичного твердого раствора; это было также отмече С. И. Губкиным и Л. А. Захаровым [17] и Е. М. Савицким и В. Ф. Те ховой [18] в системе медь — цинк. В системе кадмий — цинк име место постепенное понижение твердости при увеличении концентрац ртути.

Наличие максимума в области существования первичного тверд раствора говорит о том, что на величину твердости влияют причины, де ствующие в противоположных направлениях. Действительно, твердос определяется равновесием между двумя противоположно направленны и одновременно протекающими процессами: упрочнением и отдых С одной стороны, при увеличении концентрации растворяемого метал должно происходить увеличение твердости вследствие усиливающего влияния объемного фактора (соотношения размеров атомов), приводяще к увеличению искажения решетки. Этот фактор непосредственно не зав сит от температуры и других физических условий. С другой сторон повышение концентрации растворяющегося металла влечет за собой ус ление явления поляризации (взаимного влияния атомов), приводяще к деформированию электронных оболочек атомов. Поляризационные я явления определяются физическими условиями, в частности, они усил ваются при повышении температуры и, соответственно, при уменьш нии скорости деформирования.

При низких температурах и больших скоростях деформирован величина твердости определяется преимущественно искажениями реш ки, вследствие чего и наблюдается повышение твердости по мере увел чения концентрации твердого раствора. При повышенных температур и малых скоростях деформирования с увеличением концентрации раст ряющегося металла все более сказываются поляризационные явлени что и влечет за собою появление максимума твердости внутри облас твердого раствора, а при особенно значительных поляризационных э фектах наступает постепенное снижение твердости, что и наблюдалось твердых растворах ртути в кадмии.

Выводы

. При одинаковых условиях температуры и скорости деформиро- ия изохроны твердости являются симбатными по отношению к изотер- твердости.

. В системах эвтектического типа кривые состав — скоростной пока- ль твердости обращены вогнутостью к оси концентраций.

. Для твердых растворов кривые состав — скоростной показатель одости обращены выпуклостью к оси концентраций.

. Определение твердости при различной продолжительности действия узки (разной скорости деформирования) может быть методом физи- имического анализа.

Ленинградский политехнический институт им. М. И. Калинина
Ленинградский педагогический институт им. А. И. Герцена

Поступила
18.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

F. Hargreaves, J. Inst. Metals, № 1, 301, 1928.
В. П. Шишокин, Ж. техн. физ., 8, 1613, 1938.
В. П. Шишокин, Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 12, 11, 1940.
В. П. Шишокин, Ж. прикл. химии, 2, 675, 1929.
М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, Металлургиздат, 1941.
В. П. Шишокин и А. А. Телицын, Ж. техн. физ., 22, 1572, 1952.
В. П. Шишокин, И. Р. Коган и Н. А. Вихорева, Ж. техн. физ., 7, 476, 1937.
А. А. Бочвар и З. А. Свидерская, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., № 9, 821, 1945.
Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный, Изв. СПб. политехн. ин-та, 19, 323, 1913.
Н. С. Курнаков и А. Н. Ахназаров, Изв. Петроградск. политехн. ин-та, 24, 1, 1915.
А. И. Глазунов и М. М. Матвеев, Изв. СПб. политехн. ин-та, 19, 471, 1913.
В. А. Немилов, Вестн. АН СССР, № 5, 128, 1949.
В. Я. Аносов, Изв. Ин-та физ.-хим. АН СССР, 5, 143, 1931.
А. Э. Никеров, Ж. техн. физ., 27, 2043, 1957.
А. А. Бочвар, Изв. АН СССР, Отд. техн. н., № 5, 649, 1948.
Л. А. Ротинян, Тезисы докладов на 3-м Всес. совещании по ФХА, стр.75, 1955.
С. И. Губкин и П. А. Захаров, Изв. АН СССР. Сер. хим., № 1, 41, 1937.
Е. М. Савицкий, Влияние температуры на механические свойства металлов и сплавов, Изд-во АН СССР, 1957.

TIME HARDNESS AS A METHOD OF PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS

V. P. Shishokin, V. A. Ageeva and *N. A. Vikohreva* (*Leningrad*)

Summary

The hardness of a number of systems (bismuth — cadmium, bismuth — antimony, ninum — zinc, bismuth — mercury and cadmium — mercury) at varying time periods er load (5, 30, 150, 720 and 1440 minutes) has been investigated. It has been shown under equal conditions of temperature and deformation rate the hardness isochrones nge parallely with hardness isotherms. In eutectic type of systems composition — index of hardness curves face with their concave side to the concentration axis. ystems of solid solutions (unlimited or limited) the curves face with their convex to the concentration axis. Determination of hardness at various load times (various ormation rates) may serve as a method of physico-chemical analysis.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ ВОДОРОДА НА НЕКОТОРЫХ ТИПАХ ИОННЫХ РЕШЕТОК

В. А. Цхай

В одной из работ Ф. Ф. Волькенштейна [1] была рассмотрена химич ская адсорбция одновалентного атома на одном из типов ионных решетс Квантово-механический метод, примененный в указанной работе, позвол ет привести приближенные расчеты теплот хемосорбции в некоторых ко кретных случаях, сохраняя при этом в основном те же начальные усл вия и приближения, которые там были приняты.

В настоящей работе, как и в упомянутой, предполагается, что ат А, имеющий один валентный электрон в s-состоянии, адсорбируется одном из положительных ионов M^+ повер ности решетки (рис. 1). Связь при этом о разуется с участием двух электронов: в лентного электрона атома А и свободно электрона решетки.

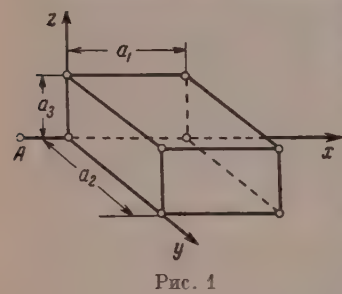


Рис. 1

Начальная постановка задачи (принима мые приближения, вид волновой функц системы), приемы и пути приближенного р шения волнового уравнения те же, что в вышеуказанной работе. Однако для цел расчета теплот адсорбции мы нашли возмо ным сохранить в уравнениях интеграл нес тогональности S' для перекрытия атомн волновых функций φ_g, описывающих состояние валентных электрон на двух соседних (в направлении оси z) ионах M^+. Получаемые при эт решения не противоречат результатам, известным из работы Ф. Ф. Во кенштейна, и переходят в последние, если положить $S' = 0$.

Решения волнового уравнения используются для приближенно расчета теплот адсорбции водорода на ряде ионных решеток. Последн отличаются между собой постоянной решетки в одном из направлен (в направлении оси z, рис. 1) и ионизационными потенциалами металли ских атомов М, остовы которых входят в решетку в качестве положите ных ионов M^+.

В расчете учитывается лишь энергия связи, обусловленная перекрыти электронных облаков атома и решетки,— в этом ее принципиальное отл чие от известной работы по вычислению теплоты адсорбции водорода идеальном металле, проведенному по методу электрического изобра ния [2]. Указанную работу по своему физическому содержанию нель считать правильной, так как в ней предполагается, что электронные об ка атома водорода и металла не перекрываются, хотя рассматривает химическая адсорбция. Перекрытие электронных облаков составля специфику хемосорбции [3].

Приближенные вычисления теплот адсорбции водорода на ионн решетках приводятся в данной работе с целью получения качественн результатов, в частности, с целью выяснения зависимости тепло адсорбции от параметров ионных решеток при соблюдении (хотя бы пр ближенно) тех же условий и приближений, которые в работе были пр няты.

Электронное состояние системы при адсорбции. Координаты ионов решетки и атома А следующие:

ионы M^+

$$x_M = a_1 g_1,\ y_M = a_2 g_2,\ z_M = a_3 g_3;$$

ионы R^+

$$x_R = a_1 (g_1 + 1/2),\ y_R = a_2 (g_2 + 1/2),\ z_R = a_3 (g_3 + 1/2); \quad (1)$$

атом А

$$x_A = -r,\ y_A = 0,\ z_A = 0,$$

$g_1 = 0, 1, 2, \ldots;\ g_2,\ g_3 = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$ (рис. 1).

Атому А припишем номер $g = (-1, 0, 0)$. Рассматриваемая система оит из ионной решетки, иона A^+ и двух электронов: валентного трона атома А и свободного электрона решетки.

Уравнение Шредингера имеет вид

$$H\Psi = E\Psi, \quad (2)$$

$$H = -\frac{h^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) + V(x_1) + V(x_2) + V_{12}(x_1, x_2).$$

сь x_i — тройка пространственных координат для i-го электрона; $_i)$ — потенциал i-го электрона в поле всех ионов системы; $V_{12}(x_1, x_2)$ — енциал взаимодействия обоих электронов.

Пространственная часть волновой функции ищется в следующем е:

$$\Psi(x_1, x_2) = \sum_g a_g [\varphi_g(x_1)\,\varphi_A(x_2) \mp \varphi_A(x_1)\,\varphi_g(x_2)], \quad (3)$$

φ_A — атомные волновые функции (они предполагаются s-функция- удовлетворяющими следующим уравнениям Шредингера:

$$H_g \varphi_g = E_M \varphi_g, \text{ где } H_g = -\frac{h^2}{2m}\Delta + V_g(x),$$
$$H_A \varphi_A = E_A \varphi_A, \text{ где } H_A = -\frac{h^2}{2m}\Delta + V_A(x); \quad (4)$$

$x), V_A(x)$ — потенциалы электрона соответственно в поле ионов и A^+.

Задача сводится к нахождению коэффициентов a_g в разложении (3) обственных значений E, что представляет вариационную задачу. мем две первые из трех приближений, приведенных в работе Ф. Волькенштейна [1]. Третье приближение примем лишь ограни- но и будем считать, что $S_{gg'} = \int \varphi_g \varphi_{g'}\, dx$ равен S' для $g = (g_1 \cdot g_2 \cdot g_3)$ $= (g_1, g_2, g_3 \pm 1)$. Примем также $S_{gg'} = 1$, если $g = g'$; $S_{gg'} = S$, $g = (-1, 0, 0)$, $g' = (0, 0, 0)$ или $g = (0, 0, 0)$ и $g' = (-1, 0, 0)$: $= 0$ во всех остальных случаях. Тогда, проводя решение, как и в ци- уемой работе, получим следующую систему уравнений:

$$a_{g_1 g_2 g_3}(\varepsilon - E) + (a_{g_1 g_2 g_3+1} + a_{g_1 g_2 g_3-1})[(\varepsilon - E)S' + \beta - \alpha S'] = 0 \quad \text{для } g \neq (0, g_2, g_3);$$

$$a_{0 g_2 g_3}(\varepsilon' - E) + (a_{0 g_2 g_3+1} + a_{g_1 g_2 g_3-1})[(\varepsilon' - E)S' + \beta' - \alpha' S'] = 0 \quad \text{для } g = (0, g_2, g_3) \neq (0, 0, g_3); \quad (5)$$

$$a_{000}(\varepsilon'' - E)(1 \pm S^2) + (a_{001} + a_{00-1})[(\varepsilon' - E)S' + \beta' - \alpha' S'] = 0 \quad \text{для } g = (0, 0, 0).$$

В систему уравнений (5) введены сокращенные обозначения

$$\varepsilon = E_A + E_M + \alpha_A + \alpha; \quad (6$$

$$\varepsilon' = E_A + E_M + \alpha_A + \alpha'; \quad (6$$

$$\varepsilon'' = E_A + E_M + \frac{\alpha_A + \alpha_M + \eta_0 \pm [(\beta_A + \beta_M) S + \zeta_0]}{1 \pm S^2}, \quad (6$$

где α_A, α_M, α' и α есть $\int \varphi_g (V - V_{g'}) \varphi_{g'} \, dx$ соответственно для случае

$$g' = g = (-1, 0, 0), \; g' = g = (0, 0, 0),$$

$$g' = g = (0, g_2, g_3) \text{ и } g = g' = (g_1, g_2, g_3) \neq (0, g_2 g_3), \beta_A, \; \beta_M, \beta', \beta$$

есть этот же интеграл, соответственно, для случаев: $g' = (0, 0, 0)$; $g' = (0, 0, 0)$, $g = (-1, 0, 0)$, $g' = (-1, 0, 0)$, $g = (0, 0, 0)$; $g' = (0, g_2, g_3 \pm 1$ $g = (0, g_2, g_3)$; $g' = (g_1, g_2, g_3 \pm 1)$, $g = (g_1, g_2, g_3) \neq (0, g_2, g_3)$.

Во всех остальных случаях, на основании принятых приближени указанный интеграл был приравнен к нулю. η_0 есть

$$\int \varphi_g (x_1) \varphi_A (x_2) V_{12} \varphi_{g'} (x_1) \varphi_A (x_2) \, dx$$

для

$$g = g' = (0, 0, 0) \text{ и } \zeta_0 \text{ есть}$$

$$\int \varphi_g (x_1) \varphi_A (x_2) V_{12} \varphi_{g'} (x_2) \varphi_A (x_1) \, dx$$

для

$$g = g' = (0, 0, 0).$$

Решение системы уравнений (5) ищется в следующем виде:

$$a_g = \begin{cases} A'_{g_1 g_2} e^{i\lambda g_3} + A''_{g_1 g_2} e^{-i\lambda g_3} & \text{при } g = (g_1, g_2, g_3) \neq (0, g_2, g_3), \\ B'_{g_2} e^{i\lambda g_3} + B''_{g_2} e^{-i\lambda g_3} & \text{при } g = (0, g_2, g_3) \neq (0, 0, g_3), \\ C' e^{i\lambda |g_3|} + C'' e^{-i\lambda |g_3|} & \text{при } g = (0, 0, g_3) \neq (0, 0, 0), \\ D & \text{при } g = (0, 0, 0). \end{cases}$$

Подставляя (7) в (5), будем иметь

$$(A'_{g_1 g_2} e^{i\lambda g_3} + A''_{g_1 g_2} e^{-i\lambda g_3}) \left(E - \varepsilon - 2\beta_1 \frac{\cos \lambda}{1 + 2 S' \cos \lambda}\right) = 0;$$

$$(B'_{g_2} e^{i\lambda g_3} + B''_{g_2} e^{-i\lambda g_3}) \left(E - \varepsilon' - 2\beta_2 \frac{\cos \lambda}{1 + 2S' \cos \lambda}\right) = 0;$$

$$(C' e^{i\lambda |g_3|} + C'' e^{-i\lambda |g_3|}) \left(E - \varepsilon' - 2\beta_2 \frac{\cos \lambda}{1 + 2S' \cos \lambda}\right) = 0;$$

$$C' e^{i\lambda} [(\varepsilon' - E) + (\varepsilon' - E) S' e^{i\lambda} + \beta_2 e^{i\lambda}] + C'' e^{-i\lambda} [(\varepsilon' - E) + (\varepsilon' - E) S' e^{-i\lambda} + \beta_2 e^{-i\lambda}] + D [(\varepsilon' - E) S' + \beta_2] = 0;$$

$$D (\varepsilon'' - E)(1 \pm S^2) + 2 (C' e^{i\lambda} + C'' e^{-i\lambda}) [(\varepsilon' - E) S' + \beta_2] = 0.$$

В уравнениях (8) приняты сокращенные обозначения:

$$\beta_1 = \beta - \alpha S', \; \beta_2 = \beta' - \alpha' S'.$$

Система (8) имеет решения следующих типов:

1) $A'_{g_1 g_2} \neq 0$, $A''_{g_1 g_2} \neq 0$, $B'_{g_2} = B''_{g_2} = C' = C'' = D = 0$;
2) $B'_{g_2} \neq 0$, $B''_{g_2} \neq 0$, $A'_{g_1 g_2} = A''_{g_1 g_2} = C' = C'' = D = 0$;
3) $C' \neq 0$, $C'' \neq 0$, $D \neq 0$, $A'_{g_1 g_2} = A''_{g_1 g_2} = B'_{g_2} = B''_{g_2} = 0$;
4) $C'' \neq 0$, $D \neq 0$, $A'_{g_1 g_2} = A''_{g_1 g_2} = B'_{g_2} = B''_{g_2} = C' = 0$.

Три первых типа решений соответствуют электрону, находящемуся в поверхностной зоне, или в зоне проводимости внутри кристалла. ...и этом решения будут иметь смысл лишь для

$$2S' < 1. \tag{11}$$

...дем считать, что условие (11) всегда выполняется. В четвертом слу... система уравнений (8) дает

$$E = \varepsilon' + 2\beta_2 \frac{\cos\lambda}{1 + 2S' \cos\lambda}, \tag{12}$$

$$C'' = D,$$

$$\gamma k + (kl + 1)\cos\lambda = i \sin\lambda.$$

В систему уравнений (12) введены сокращенные обозначения:

$$k = 1 \pm S^2,\ l = 2S'\gamma - 1,\ \gamma = \frac{\varepsilon'' - \varepsilon'}{2\beta_2}. \tag{13}$$

На основании (12), имеем

$$e^{-i\lambda} = \frac{-\gamma k + (-1)^n \sqrt{\gamma^2 k^2 - kl\,(kl + 2)}}{kt + 2}; \tag{14a}$$

$$E = \varepsilon' + 2\beta_2 \frac{\gamma k\,(kl + 1) + (-1)^n \sqrt{\gamma^2 k^2 - kl\,(kl + 2)}}{2S'\gamma k\,(kl + 1) - kl\,(kl + 2) + (-1)^n 2S' \sqrt{\gamma^2 k^2 - kl\,(kl + 2)}}, \tag{14б}$$

...: $n = 1,2$.

Так как $S^2 \ll 1$, то для качественного рассмотрения решений (14) по...жим в них $k = 1$, что приводит к

$$e^{-i\lambda} = \frac{-\gamma + (-1)^n \sqrt{\gamma^2\,(1 - 4S'^2) + 1}}{1 + 2S'\gamma}; \tag{15a}$$

$$E = \varepsilon' + 2\beta_2 \frac{2S'\gamma^2 + (-1)^n \sqrt{\gamma^2\,(1 - 4S'^2) + 1}}{1 + (-1)^n 2S' \sqrt{\gamma^2\,(1 - 4S'^2) + 1}}. \tag{15б}$$

Р...ения (15) заведомо действительны, если выполнено условие (11).

Рассмотрим лишь случаи, благоприятные образованию адсорбционной св...зи, т. е. случаи, когда спины взаимодействующих электронов антип...аллельны. Поэтому в (6в) и для k в (13) будем учитывать лишь поло...ельные знаки. Ввиду того что обменная часть в ε'' отрицательна, ...мем

$$\varepsilon'' - \varepsilon' < 0. \tag{16}$$

Т...да возможны два случая: $\beta_2 > 0$ и $\beta_2 < 0$.

...) Если $\beta_2 > 0$, то на основании (16) и (13) $\gamma < 0$, тогда физический см...сл имеют решения (14) и (15) при $n = 1$. Согласно (7), (10) и (15а) имеем

$$a_g = \begin{cases} = C'' \left(\dfrac{-\gamma - \sqrt{\gamma^2\,(1 - 4S'^2) + 1}}{1 + 2S'\gamma} \right)^{|g_3|} & \text{при } g = (0, 0, g_3), \\ = 0 & \text{во всех остальных случаях.} \end{cases} \tag{17}$$

Н...трудно убедиться решением неравенств, что при любых действительзн... значениях $\gamma < 0$ и $2S' < 1$, основание степени в (17) по абсолютной ве...личине меньше единицы, и согласно (3) и (17) вероятность нахождения... электронов уменьшается по мере удаления от места адсорбции атома. П...сть $|\gamma|$ мало, что соответствует малой энергии связи атома А с ре...ткой [1] и пусть $2S' \ll 1$. Тогда, пренебрегая в (17) малыми второго по...рядка, получим

$$a_g = C''\,(|\gamma| - 1)^{|g_3|} \text{ при } g = (0, 0, g_3), \tag{18}$$

т. е. волновая функция (3), представленная через коэффициенты (1 затухает с увеличением $|g_3|$ тем быстрее, чем больше $|\gamma|$. Если γ бл ко $-1/2S'$, тогда, разложив корень в (17) в ряд по $(1-4S'^2\gamma^2$ ограничившись двумя первыми членами разложения, получим

$$a_g = C''\left(-\frac{1}{2|\gamma|} - S'\right)^{|g_3|} \text{при } g = (0, 0, g_3). \quad ($$

Если $\gamma = -1/2S'$, то (17) переходит в неопределенность. Обращаяс исходным уравнениям (12), будем иметь (при $k=1$) $e^{-i\lambda} = 1/2\gamma$ и

$$a_g = C''\left(\frac{1}{2\gamma}\right)^{|g_3|} = C''(-S')^{|g_3|} \text{ при } g = (0, 0, g_3); \quad ($$

т. е. чем больше $|\gamma|$ и меньше S', тем быстрее затухает волновая фу ция (3) с увеличением $|g_3|$. Пусть $|\gamma| \gg 1$ независимо от S', тогд (17) под корнем можно пренебречь единицей по сравнению с $\gamma^2(1-4S$ Извлекая корень из γ^2, разлагая в ряд по $4S'^2$ и сохраняя два перв члена, имеем

$$a_g = C''\left(\frac{2S'^2|\gamma|}{1-2S'|\gamma|}\right)^{|g_3|} \text{при } g = (0, 0, g_3). \quad ($$

Формула (21) не имеет места для γ, близких к $-1/2S'$, для котор справедливо (19). При $2S'|\gamma| \gg 1$ получим

$$a_g = C''(-S')^{|g_3|} \text{ при } g = (0, 0, g_3), \quad ($$

т. е. чем меньше S', тем быстрее затухает волновая функция (3) с $|g$

б) Если $\beta_2 < 0$ и, следовательно, на основании (13) и (16) $\gamma > 0$, физический смысл имеют решения (14) и (15) при $n=2$. Согласно (7 (15а) имеем

$$a_g = \begin{cases} = C''\left(\dfrac{-\gamma + \sqrt{\gamma^2(1-4S'^2)+1}}{1+2S'\gamma}\right)^{|g_3|} \text{при } g = (0, 0, g_3), \\ = 0 \text{ во всех остальных случаях.} \end{cases} \quad ($$

Можно показать решением неравенств, что при любых действитель значениях $\gamma > 0$ и $2S' < 1$ основание степени в (23) меньше единицы поэтому вероятность нахождений электронов уменьшается по мере уда ния от места адсорбции атома А. Более подробное исследование ко фициентов a_g может быть проведено, как и в случае а), и приводи аналогичным качественным результатам.

Теплота адсорбции. Пусть $W(r)$ есть полная энергия систе состоящей из ионной решетки, иона A^+, находящегося на расстояни от поверхности решетки, и двух рассматриваемых электронов. То можно принять

$$W(r) = E(r) + V(r), \quad ($$

где $E(r)$ — энергия обоих электронов в поле всех ионов системы, вк чая ион A^+. Эта часть энергии была найдена. $V(r)$ есть энергия взаи действия иона A^+ с решеткой. Очевидно, $V(r)$ должно удовлетвор следующим условиям:

$$V = \infty \text{ при } r = 0,$$
$$V = 0 \quad \text{при } r = \infty.$$

Выясним, чему равна энергия системы, если атом А бесконечно лен от поверхности решетки. Для этого положим $r \to \infty$, тогда

$$\alpha_A \to 0,\ \alpha_M \to \alpha',\ \beta_A \to 0,\ \beta_M \to 0,\ S \to 0,\ \eta_0 \to 0,\ \zeta_0 \to 0,$$

следовательно, в (6б), (6в) и (13) будем иметь

$$\varepsilon' \to E_A + E_M + \alpha', \quad \varepsilon'' \to E_A + E_M + \alpha', \quad \gamma \to 0, \ k \to 1, \ l \to -1. \quad (27)$$

На основании (24), (25), (14б) и (27) получим

$$W(\infty) = E(\infty) = E_A + E_M + \alpha' + \frac{(-1)^n 2\beta_2}{1 + (-1)^n 2S'}, \quad (28)$$

...е $n = 1, 2$.

При приближении атома из бесконечности на расстояние r от по...рхности решетки полная энергия, согласно (25), (14б), (28), изменит... на величину:

$$W(r) - W(\infty) = \alpha_A + V(r) + 2\beta_2 \times$$
$$\times \left(\frac{\gamma k (kl+1) + (-1)^n \sqrt{\gamma^2 k^2 - kl(kl+2)}}{2S'\gamma k(kl+1) - kl(kl+2) + (-1)^n 2S' \sqrt{\gamma^2 k^2 - kl(kl+2)}} - \frac{(-1)^n}{1 + (-1)^n 2S'} \right), \quad (29)$$

... $n = 1, 2$. Адсорбция может иметь место, если существует некоторая ...ласть положительных значений r, для которых выполнено неравенство:

$$W(r) - W(\infty) < 0. \quad (30)$$

...ли $r = r_{\text{равн}}$, т. е. расстоянию, на котором оказывается адсорбиро...нный атом в состоянии равновесия, то в этом случае формула (29) ...ет величину энергии связи атома с решеткой.

Рассмотрим лишь случаи, наиболее благоприятные для адсорбции. ...дем считать, что спины взаимодействующих электронов антипарал...ьны, тогда: а) если $\beta_2 > 0$, то $\gamma < 0$ и физический смысл имеют ре...ния (14а) и соответственно (14б) при $n = 1$, и поэтому энергия связи ...ма с решеткой может быть определена согласно (29), если положить ...ей $n = 1, r = r_{\text{равн}}$; б) если $\beta_2 < 0$, то $\gamma > 0$ и физический смысл имеют ...шения (14а) и (14б) при $n = 2$. Следовательно, энергия связи может ...ть найдена согласно (29), если положить в ней $n = 2$ и $r = r_{\text{равн}}$.

Рассмотрим формулы (29) на примере адсорбции атома водорода. ...этом частном случае величину кулоновского взаимодействия электро... принадлежащего иону A^+ (α_A), и иона A^+ с решеткой [$V(r)$] можно ...нять равными, но противоположными по знаку, так как волновая ...нкция $1s$-состояния электрона атома водорода имеет сферическую ...метрию и сильно сконцентрирована у протона (иона A^+). Отметим, ... при вычислении энергии взаимодействия атома водорода с атомом ...ючного металла аналогичные величины оказываются по абсолютной ...ичине почти равными [5]. Для взаимодействия атома водорода с ре...кой эти величины по абсолютной величине должны быть еще более ...зкими, так как потенциал решетки меняется более плавно, чем по...циал отдельного иона. Приняв во внимание, что $\alpha_A = -V(r)$, полу...м, согласно (29), при $r = r_{\text{равн}}$

$$W(r_{\text{равн}}) - W(\infty) = 2\beta_2 \times$$
$$\left(\frac{\gamma k (kl+1) + (-1)^n \sqrt{\gamma^2 k^2 - kl(kl+2)}}{2S'\gamma k(kl+1) - kl(kl+2) + (-1)^n 2S' \sqrt{\gamma^2 k^2 - kl(kl+2)}} - \frac{(-1)^n}{1 + (-1)^n 2S'} \right), \quad (31)$$

... $n = 1$, если $\beta_2 > 0$ и $n = 2$, если $\beta_2 < 0$.

Исследование формулы (31) в приближении $k = 1$ путем решения ...авенств показывает, что как в случае а) $\beta_2 > 0$, $\gamma < 0$, так и в слу... б) $\beta_2 < 0$ $\gamma > 0$ будет всегда выполнено неравенство (30), если ... < 1, т. е. может иметь место химическая адсорбция. При этом два

электрона с антипараллельными спинами, осуществляющие адсорбцио ную связь, оказываются на локальном уровне, расположенном под п верхностной зоной. Как было выяснено в предыдущем параграфе, эле троны в этом состоянии образуют облако, сконцентрированное вбли атома А и размазанное вдоль поверхности решетки. Локализация эле тронного облака вблизи атома А оказывается тем большей, чем мень S' и больше $|\gamma|$.

Из (31), (13), (6в) видно, что задача вычисления теплоты адсорбци сводится к нахождению интегралов α_A, α_M, α', η_0, β_M, β_A, β', ζ_0, S, S

Рис. 2

Рис. 3

Интегралы η_0, ζ_0, S, S' рассматриваются при вычислении энергии вз имодействия двух атомов. Интегралы же α_A, α_M, α', β_A, β_M, β' з пишем в таком виде, в котором выделен потенциал, создаваемый бл жайшим ионом. Для этого обозначим через $V(x_A)$, $V(x_M)$, $V(x_{AM})$ зн чения потенциалов соответственно в области нахождения ионов A^+, M и между ними создаваемое всеми ионами решетки в отсутствие ионов A и M^+, изображенных пунктиром (рис. 2). Аналогично $V(x_{MM})$ означает поте циал в области между произвольными ионами M^+ поверхности в отсу ствие этих ионов, изображенных пунктиром (рис. 3). На рис. 2 и изображена лишь часть ионов M^+, расположенных на поверхности р шетки вдоль оси z (рис. 1). Тогда

$$\alpha_A = K_A + \int \varphi^2{}_A V(x_A)\,dx;\quad \beta_A = J_A + \int \varphi_{000} V(x_{AM})\,\varphi_A\,dx;$$

(3

$$\alpha_M = K_M + \alpha',\quad \beta_M = J_M + \int \varphi_A\,V(x_{AM})\,\varphi_{000}\,dx;$$

$$\alpha' = \int \varphi^2_{0g_2g_3} V(x_M)\,dx;\quad \beta' = J_{MM} + \int \varphi_{0g_2g_3+1}\,V(x_{MM})\,\varphi_{0g_2g_3}dx,$$

где

$$K_A = \int \frac{\varphi_A}{r_{000}}\,dx;\quad K_M = \int \frac{\varphi^2_{000}}{r_A}\,dx;\quad J_A = \int \frac{\varphi_{000}\varphi_A}{r_A}\,dx;\quad J_M = \int \frac{\varphi_A\varphi_{000}}{r_{000}}\,dx,$$

$J_{MM} = \int \frac{\varphi_{0g_2g_3+1}\varphi_{0g_2g_3}}{r_{0g_2g_3}}\,dx$. Вместо потенциалов $V(x_{AM})$ и $V(x_{MM})$ введем і усредненные значения $\overline{V}(x_{AM})$ и $\overline{V}(x_{MM})$. Учитывая усреднения потенц алов для части интегралов (32), будем иметь

$$\beta_A = J_A + \overline{V}(x_{AM})\,S,\quad \beta_M = J_M + \overline{V}(x_{AM})\,S,\quad \beta' = J_{MM} + \overline{V}(x_{MM})\,S'. \quad (3$$

На основании (13), (6а), (6б), (9), (32) и (33) для γ получим

$$\gamma = \frac{K_M + \eta_0 + [2\overline{V}(x_{AM}) - \alpha_A - \alpha']\,S^2 + (J_A + J_M)\,S + \zeta_0}{2\,[J_{MM} + \overline{V}(x_{MM})\,S' - \alpha' S']\,(1 + S^2)}, \quad (3$$

где учтен лишь положительный знак, соответствующий антипараллел ной ориентировке спинов электронов. В оценке γ пренебрежем в числ теле (34) членом с множителем S^2, тогда

$$\gamma = \frac{K_M + \eta_0 + (J_A + J_M)\,S + \zeta_0}{2\,[J_{MM} + \overline{V}(x_{MM})\,S' - \alpha' S']\,(1 + S^2)}. \quad (3$$

Теплота адсорбции водорода. Для расчетов волновая функ-
я 1s-состояния атома водорода была взята в виде

$$\varphi_A = A_1 e^{-\alpha r}, \qquad (36)$$

э A_1— нормировочный коэффициент $\alpha = 1$.

Волновая функция s-состояния валентного электрона металлического
ома может быть взята в форме Слэтера: $\varphi_g = Br^{n^*-1}e^{-\delta r}$, где B — нор-
ровочный коэффициент, $\delta = z^*/n^*$, z^*— эффективный заряд, n^*— эф-
ктивное квантовое число. Расчеты проводились для ионных решеток,
которых положительными ионами являются остовы металлических
ов, могущие иметь валентный электрон в состояниях: 3s, 4s, 5s, 6s.
я вышеуказанных квантовых состояний n^*, найденное по эмпириче-
м правилам Слэтера, соответственно равно 3; 3,7; 4; 4,2. Значение
раметра δ для металлических атомов лучше определять из ионизаци-
ых потенциалов атомов [4] по формуле $\delta = \sqrt{2I}$, где I — ионизаци-
ый потенциал атома. Однако для проведения расчетов может быть
ользована несколько видоизмененная «универсальная» функция

$$\varphi_g = B_1 r^3 e^{-\delta' r}, \qquad (37)$$

игодная одновременно для $n^* = 3$; 3,7; 4; 4,2. Параметр волновой
кции δ' находится по формуле $\delta' = 4\frac{\delta}{n^*}$. Очевидно, что для $n^* = 4$
кция (37) не отличается от функции Слэтера. Введение для расче-
«универсальной» волновой функции (37) основано на том факте, что
ргия связи двухатомных симметричных молекул Li_2, Na_2, K_2, Rb_2,
удачно может быть передана через параметры n^* и δ следующей
рмулой: $\varepsilon = \text{const}\,\frac{\delta}{n^*}$. Как показывают расчеты, энергии связи моле-
т H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te с применением универсальной волновой функ-
(37) находятся в хорошем согласии с опытными данными [5]. Оче-
но, что для любого металлического атома, имеющего валентный
ктрон в s-состоянии и определенный ионизационный потенциал, мо-
т быть приведена функция (37) с соответствующими δ'.

Как было выяснено [6], отсутствие узлов функции Слэтера не ска-
вается заметно на величине вычисляемой энергии связи, а влияние
утренних электронов на энергию связи атомов в молекуле в основном
оявляется через экранирование ядерного заряда [7]. Это экранирование
нас учитывается параметром δ'.

Независимо от того, как может быть проведено сравнение вычислен-
х значений теплот адсорбции с опытными, интересно качественно ис-
довать вопрос о том:

1. Как зависит теплота адсорбции (гомеополярная часть) от измене-
ия ионизационного потенциала металлического атома M.

2. Как изменяется величина теплоты адсорбции с изменением посто-
ной решетки a_3.

Вычисления были проведены с волновыми функциями (36) и (37) на
ных решетках с постоянными $a_1 = a_2 = 12$ ат. ед., a_3 менялось, при-
ая значения 6,8, 10, 12 ат. ед. Параметр δ' волновой функции (37)
ялся, принимая значения 0,6; 0,8; 1,0, что соответствует ионизаци-
ым потенциалам металлических атомов для $n^* = 4$, соответственно
6; 8,94, 13,6 eV.

Для расчетов интегралов K_M, η_0, J_A, J_M, J_{MM}, ζ_0, S, S' были ис-
ьзованы формулы, приведенные в статье Розена [8], и таблицы в
ографии Гельмана [9]. Интегралы были рассчитаны для равновесных

расстояний, на которых, согласно расчету, устанавливаются соответст вующие атомы в молекулах [5].

Оценка величины γ проводилась согласно (35). При этом вместо ус редненного по области перекрытия атомных волновых функций потен циала $\bar{V}(x_{MM})$ был взят потенциал решетки в точке, расположенной по средине между двумя ионами поверхности M^+ (в их отсутствие), т. е. там, где перекрытие атомных волновых функций φ_g наибольшее. Потен циал $V(x_{MM})$ был рассчитан по методу Эвальда [10]. Указанный потен циал оказывается во всех рассматриваемых случаях сильно отрицател ным. Учитывая отрицательный знак заряда электрона, мы должны про изведение $\bar{V}(x_{MM})S'$ в (35) считать положительным, т. е. обратным по знаку J_{MM}. Приближенная оценка третьего слагаемого в знаменателе $\alpha'S'$ показывает, что оно всегда положительно и несравненно мень ше $J_{MM}+V(x_{MM})S'$ и поэтому н принималось в расчет.

Таблица 1

δ'	a_3: 6	8	10	12
0,6	—0,077	—0,088	—0,132	—0,180
0,8	—0,214	—0,421	—0,797	—1,59
1,0	—0,771	—1,636	—3,60	—8,31

Таблица 2

δ'	a_3: 6	8	10	12
0,6	—	—	—	0,084
0,8	—	—	0,31	1,31
1,0	—	1,26	2,28	2,60

Таблица 3

δ'	a_3: 6	8	10	12
0,6	0,027	0,035	0,049	0,068
0,8	0,16	0,320	0,570	0,860
1,0	0,99	1,62	2,21	2,59

Учет $\alpha'S'$ должен был бы при водить к несколько меньшим зн чениям $|\gamma|$. Как показывают ра четы, β_2 во всех рассматриваемы случаях больше нуля, и поэтом γ всегда оказывается отрицател ной. В табл. 1 приводятся вычисленные значения γ.

Вычисления энергии связи атома водорода с ионными решетками ук занного типа были проведены по формуле (31). Ниже приводятся результ ты расчетов энергии связи в eV.

Для некоторых значений параметров a_3 и δ' условие (11) не выполн ется, или $2S'$ оказывается хотя и меньшим, но близким к единице, и н имело смысла энергию вычислять по формуле (31).

Оценка интегралов S' показывает, что при $\delta=0{,}6$ и $0{,}8$ вычислен для ионных решеток следовало бы проводить с большими значениям параметров a_1, a_2, a_3.

Были проведены также вычисления энергии связи согласно формул приведенной в работе Ф. Ф. Волькенштейна [1], которая получается и (31) при $S'=0$, $S^2=0$. Результаты расчетов энергии связи в eV по упр щенной формуле приводятся ниже.

Обсуждение результатов

Данные табл. 2 и 3 показывают, что теплота адсорбции водорода дол на уменьшаться с уменьшением постоянной решетки a_3. Указанная зав симость станет понятной, если обратиться к результатам первого параг фа. Действительно, с уменьшением a_3 увеличивается перекрытие атомн электронных облаков, принадлежащих двум соседним катионам повер ности (т. е. S'). С другой стороны, растет ширина поверхностной зо (т. е. β_2), что ведет к уменьшению $|\gamma|$. Согласно рассмотренному случа а) увеличение S' и уменьшение $|\gamma|$ должно приводить к более размаза

у по поверхности электронному состоянию, а следовательно, к уменьию плотности электронного мостика, осуществляющего гомеополярную зь между атомом A и решеткой. Поэтому энергия связи должна уменьься. Если учесть, что энергия диссоциации H_2 равна 103,2 *ккал/моль* , то для теплоты хемосорбции при $\delta' = 1$ и $a_3 = 12$ и 10 ат. ед. будем ть соответственно 12 *ккал/моль* и 1,6 *ккал/моль* (см. табл. 2). При $a_3 =$ и 6 ат. ед. энергия связи атома водорода с решеткой уже не обеспеает разрыва связи в H_2, и хемосорбция может быть лишь эндотермикой и неустойчивой. Таким образом зависимость теплоты хемосорбции расстояний между ближайшими катионами оказывается весьма значльной, и представляет интерес в этом аспекте обсудить немногочисные опытные данные [12].

Iри комнатной температуре хемосорбция водорода на ZnO не происит. ZnO является типичным электронным полупроводником. При нали- электронов проводимости на поверхности ZnO трудно понять, по- отсутствует хемосорбция на катионах Zn^{2+}, если предположить, что ргия связи, как и в молекуле ZnH^+, оказалась бы равной 2,8 eV [11]. ствительно, в этом случае теплота хемосорбции будет 25 *ккал/моль*. nO имеет структуру типа вюрцита. Ближайшее расстояние между ионами равно 6,1 ат. ед. Параметр δ для валентного электрона на Zn^{2+}, читанный по правилам Слэтера и пересчитанный на δ', будет равен Образование хемосорбционной связи с участием d-валентного состоя- маловероятно, так как Zn^{2+} имеет заполненную d-оболочку. Поэтому но предположить механизм хемосорбции на катионах Zn^{2+}, близкий му, который рассмотрен в данной работе при $\delta' = 1$ и $a_3 = 6$ ат. ед. а на основании расчетов следует ожидать сильно уменьшающего влия- близлежащих катионов на энергию хемосорбционной связи.

Iредставляет интерес в этой же связи упомянуть о недавно опублинной работе [13]. Обсуждая гетерогенную поверхность, автор сополяет опытные данные по теплоте хемосорбции водорода на различных ллах и приходит к заключению, что на тех металлах, у которых больерекрытие d-орбит соседних атомов, поверхность оказывается более ствительной к геометрическому фактору. На таких металлах наблюся более сильное падение теплоты хемосорбции с заполнением поности.

Из табл. 2 и 3 следует, что теплота адсорбции должна увеличиваться величением ионизационного потенциала атома M, остов которого вхов решетку в качестве положительного иона M^+. Это находится в согии с результатами предыдущих работ [1], [14], [15]. Заметим, что исления на ионных решетках с $\delta' = 0,8$ и особенно $\delta' = 0,6$ дают заенные значения энергии связи, так как связь в этих случаях является ично ионной.

Выводы

. В определенном приближении проведен расчет энергии связи атома рода с ионными решетками типа, рассмотренного Ф. Ф. Волькенштей-

. Результаты расчетов показывают, что теплота адсорбции водорода кна уменьшаться с уменьшением (в определенном интервале измене- постоянной решетки a_3 и увеличиваться с увеличением ионизацион- потенциала атома M, остов которого входит в решетку в качестве поительного иона M^+.

Педагогический институт
Свердловск

Поступила
19.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Волькенштейн, Ж. физ. химии, 26, 1462, 1952.
2. R. Bosworth, J. Proc. Roy. Soc. (N. S. Wales), 74, 538, 1941.
3. Ф. Ф. Волькенштейн, Успехи физ. наук, 60, 249, 1956.
4. Н. Д. Соколов, Ж. физ. химии, 18, 77, 1944
5. А. Н. Жаналинова, Вестн. АН КазССР, № 11, 75, 1954.
6. E. Hutchisson, M. Muskat, Phys. Rev., 40, 340, 1932.
7. М. Г. Веселов, Ж. эксперим. и теор. физ., 8, 7, 1938.
8. N. Rosen, Phys. Rev., 38, 255, 1932.
9. Г. Г. Гельман, Квантовая химия, ОНТИ, Москва, 1937.
10. М. Борн и Гепперт-Мейер, Теория твердого тела, ОНТИ, Москва, 19[illegible]
11. А. Гейдон, Энергия диссоциации и спектры двухатомных молекул, ИИ[illegible] 1949.
12. Б. Трепнел, Хемосорбция, ИИЛ, 1958.
13. T. Takaishi, Z. Phys. Chem. (BRD), 14, 164, 1958.
14. В. Л. Бонч-Бруевич, Ж. физ. химии, 27, 662, 1953.
15. В. Л. Бонч-Бруевич, Ж. физ. химии, 27, 960, 1953.

THE HEAT OF ADSORPTION OF HYDROGEN ON SOME TYPES OF IONIC LATTICES

V. A. Tskhai (Sverdlovsk)

Summary

An approximate calculation has been made of the bond energies of hydrogen w[illegible] ionic lattices of the type considered by F. F. Vol'kenshtein. The results showed that [illegible] heat of adsorption of hydrogen on the ionic lattices should diminish with decrease [illegible] value of the a_3 constant (over a definite region of measurements) and increase with incre[illegible] in the ionization potential of the atom M, the residue of which in the form of the [illegible]sitive ion M^+ becomes part of the lattice.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 10

АСТИЦЫ КАК СТАБИЛИЗАТОРЫ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ

А. А. Аршинов и А. К. Мусин

Из рассмотрения ионизационного равновесия в квазинейтральной эде, состоящей из электронов и однородных частиц с различными зацами, в работе [1] было получено уравнение для равновесной ионизаи частиц в виде

$$\frac{N_e}{N} = \sigma^2 \ln \frac{K}{N_e} + \frac{1}{2}, \quad \sigma^2 = \frac{rkT}{e_0^2} \gg \frac{1}{2\pi}, \tag{1}$$

э N_e — концентрация электронов, N — общая концентрация частиц, - радиус частиц, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная темперарa, e_0 — заряд электрона, $K = 2\,(2\pi m_e kT\,/\,h^2)^{3/2}\exp\,(-\varphi_0\,/\,kT)$ — констан- равновесия для реакции однократной ионизации, h — постоянная анка, m_e — масса электрона, φ_0 — работа выхода первого электрона. и выводе уравнения (1) учитывалось образование на частицах всезможных положительных и отрицательных зарядов и было показано,) распределение зарядов по частицам совпадает с плотностью распреіения вероятностей по нормальному закону Гаусса:

$$\frac{N_m}{N} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(m-\overline{m})^2}{2\sigma^2}\right], \tag{2}$$

N_m — концентрация частиц с зарядом m*, $\overline{m} = N_e\,/\,N$ — математическое идание величины заряда, или средний заряд ионизующихся частиц, $= rkT\,/\,e_0^2$ — дисперсия, или мера рассеяния зарядов, причем величина соответствует числу зарядов между точками перегиба $m = \overline{m} \pm \sigma$ нкции $N_m\,/\,N = f\,(m)$. Уравнение (1) при любой степени ионизации раведливо в случае большой дисперсии, когда $\sigma^2 \gg 1\,/\,2\pi$. Для высокой пени ионизации $N_e\,/\,N \gg 1\,/\,2$, как это показано в [1], уравнение (1) именимо независимо от величины дисперсии σ^2 (см. также [2]).

Из уравнения (1), если его записать в виде:

$$N_e = \frac{2\,(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{\varphi_0}{kT}\right) \exp\left[-\left(\frac{N_e}{N} - \frac{1}{2}\right)\frac{e_0^2}{rkT}\right], \tag{3}$$

ствует, что при выполнении неравенства $\left|\frac{N_e}{N} - \frac{1}{2}\right| < \frac{rkT}{e_0^2}$ концентраі электронов N_e не зависит от концентрации частиц N и их размеров

---

* Величина m может принимать любые значения как положительные, так трицательные (см. работу [1]).

r и образует как бы насыщенный электронный газ:

$$N_e = K = \frac{2\,(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{\varphi_0}{kT}\right); \qquad (4$$

$$\left|\frac{K}{N} - \frac{1}{2}\right| \ll \frac{rkT}{e_0^2}. \qquad (5$$

Сущность этого явления заключается в том, что изменение работ выхода за счет заряда частиц $\Delta\varphi = \left(\frac{N_e}{N} - \frac{1}{2}\right)\frac{e_0^3}{r}$ * мало по сравнени со средней кинетической энергией электронов: $\Delta\varphi \ll kT$. В подобны условиях присутствие в системе каких-либо дополнительных источнико или поглотителей электронов не сможет изменить электронной концентр ции ввиду стабилизирующего действия частиц.

Выведем условие стабилизации концентрации электронов для систем состоящей из субмикроскопических частиц S (стабилизаторов), электр нов и атомов или молекул A_i, являющихся источниками электроно и B_j, способных образовывать отрицательные ионы.

Электронными процессами в такой системе будут

$$S \rightleftarrows S^{(\pm1)} \pm 1e;\ S \rightleftarrows S^{(\pm2)} \pm 2e; \cdots; S \rightleftarrows S^{(m)} + me; \qquad (\ldots$$

$$A_1 \rightleftarrows A_1^+ + e;\ A_2 \rightleftarrows A_2^+ + e; \cdots; A_p \rightleftarrows A_p^+ + e; \qquad (\ldots$$

$$B_1^- \rightleftarrows B_1 + e;\ B_2^- \rightleftarrows B_2 + e; \cdots; B_n^- \rightleftarrows B_n + e. \qquad (\ldots$$

Для этих процессов можно написать константы в виде

$$K_s = N_e \exp\left[\left(\overline{m} - \frac{1}{2}\right)\Big/\sigma^2\right], \qquad (6\ldots$$

$$K_i = \frac{N_i^+ N_e}{N_i};\ i = 1, 2, \ldots, p; \qquad (7\ldots$$

$$K_j = \frac{N_j N_e}{N_j^-};\ j = 1, 2, \ldots, n \qquad (8\ldots$$

Здесь K_s, K_i и K_j — константы равновесия соответствующих процессо N_i, N_j, N_i^+ и N_j^- — концентрации соответственно атомов A_i и B_i и ионо A_i^+ и B_j^-; $\overline{m}$ — средний заряд частиц S.

Условие квазинейтральности рассматриваемой системы

$$\overline{m}N_s + \sum_{i=1}^{p} N_i^+ = N_e + \sum_{j=1}^{n} N_j^- \qquad (\ldots$$

вместе с уравнениями (7a) и (8a) приводит к следующему выражени для среднего заряда частиц

$$\overline{m} = \frac{1}{N_s}\left[N_e\left(1 + \sum_{j=1}^{n}\frac{N_j}{K_j}\right) - \frac{1}{N_e}\sum_{i=1}^{p} K_i N_i\right]. \qquad (1\ldots$$

Из (6a) видно, что для стабилизации концентрации электронов, т. для того, чтобы выполнялось равенство $N_e = K_s$, необходимо и дост

---

* Заметим, что для изолированной частицы изменение работы выхода за сч кулоновского поля, образованного зарядом частицы m, будет $\Delta\varphi = me_0^2 / r$. В ура нении (4) степень ионизации N_e / N имеет смысл среднего заряда частиц $\overline{m}$, одна $\Delta\varphi = (\overline{m} - {}^1/_2)\, e_0^2/r$. Появление члена $(-e_0^2 / 2r)$ связано с распределением заряд по закону (3).

но выполнение неравенства $\left|\overline{m}-\frac{1}{2}\right| \ll \bar{\sigma}^2$. Подставляя в это неравство выражение для $\overline{m}$ [формула (10)], получим условие стабилиза... электронной концентрации в виде

$$\left|\frac{K_s}{N_s}\left(1+\sum_{j=1}^{n}\frac{N_j}{K_j}\right)-\frac{1}{N_sK_s}\sum_{i=1}^{p}K_iN_i-\frac{1}{2}\right| \ll \frac{rkT}{e_0^2}, \qquad (11)$$

...юда следует, что стабилизация концентрации электронов поддержи...тся тем лучше, чем больше размеры стабилизирующих частиц r и, ...бще говоря, чем больше их концентрация N_s.

Механизм явления стабилизации, как это следует из формулы (10), ...лючается в том, что средний заряд $\overline{m}$ стабилизирующих частиц из...яется таким образом, чтобы скомпенсировать изменение концентрации ...ктронов, вызванное присутствием атомов A_i и B_j. Так, заряд $\overline{m}$ растет ... увеличении концентрации веществ B_j, поглощающих электроны, ...меньшается при увеличении концентрации веществ A_j, являющихся ...очниками электронов.

Явление стабилизации концентрации электронов может иметь место, ...ример, в углеводородных пламенах, вследствие присутствия в них ...микроскопических углеродных частиц, или в каких-либо других ...темах, если в них помимо прочих источников ионизации имеются ...тицы или тела, удовлетворяющие условию (11). В таких системах ...центрация электронов не может быть изменена введением деиони...ющих веществ, поглощающих электроны, и полностью определяется ...пературой и потенциалом ионизации стабилизирующих частиц, меха...м ионизации которых рассмотрен в [3].

Авторы приносят искреннюю благодарность акад. В. К. Кондратьеву ... С. Саясову за внимание к работе и интересное обсуждение результатов.

Выводы

1. Ионизующиеся субмикроскопические частицы оказывают стаби...ирующее действие на электронную концентрацию в равновесной ...зинейтральной системе, состоящей из частиц-стабилизаторов, электро... и атомов или молекул, являющихся источниками (A_i) или поглоти...ями (B_j) электронов.

2. При выполнении определенных условий [соотношение (11)] кон...рация электронов не зависит от концентрации источников электронов ... поглотителей электронов B_j. Электронная концентрация в такой ...еме целиком определяется температурой и потенциалом ионизации ...иц-стабилизаторов и не может быть уменьшена введением деионизую... веществ.

3. Физический смысл явления стабилизации заключается в том, что ... поверхностью стабилизирующих частиц образуется насыщенный ...тронный газ.

4. Механизм стабилизации сводится к изменению среднего заряда ...илизирующих частиц, компенсирующему изменение концентрации ...тронов за счет атомов A_i и B_j.

Поступила
2.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. ... А. Аршинов, А. К. Мусин, Докл. АН СССР, **120**, 747, 1958.
2. ... I. Einbinder, J. chem. Phys., **26**, 948, 1957.
3. ... А. Аршинов, А. К. Мусин, Докл. АН СССР, **118**, 461, 1958.

PARTICLES AS STABILIZERS OF ELECTRON CONCENTRATION

A. A. Arshinov and ***A. K. Musin***

Summary

From a consideration of the ionization equilibrium in a quasineutral system co-sisting of submicroscopic ionizing particles S, electrons and atoms or molecules that a sources (A_i) or absorbers (B_j) of electrons conditions have been established under whi the electron concentration is independent of the concentration of the substances A_i and B

It has been shown that when the conditions are fulfilled the electron concentrati is completely determined by the temperature and by the ionization potential of t stabilizer particles S and cannot be lowered by the addition of electron absorbi substances.

The mechanism and physical meaning of the stabilization have been elucidate Stabilization is due to the fact that change in the mean charge of the stabilizer partic compensates the change in electron concentration due to A_i and B_i, which is easily unde-stood if one bears in mind that the electrons form a saturated «gas» over the surface the particies S.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 10

ЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ СПЛАВОВ СВИНЦА И ОЛОВА

Г. Ф. Воронин и А. М. Евсеев

Для сплавов свинца с оловом в литературе известны только теплоты шения, которые были определены калориметрическими методами. Данх по энтропии и свободной энергии образования сплавов не имеется –4].

Нами было проведено полное исследование термодинамических свойств темы Pb — Sn в интервале 730—790° С методом измерения да ления ыщенных паров свинца, чтобы пополнить данные по термодинамике дких сплавов и проверить некоторые теоретические соображения.

Для нахождения основных термодинамических функций двухкомпотной системы достаточно знать активность одного из компонентов в творах разной концентрации при нескольких температурах. Активть компонента сплава a_i определяется отношением:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0}, \tag{1}$$

p_i — давление насыщенного пара данного компонента в растворе; - давление насыщенного пара чистого компонента при той же темпеуре. Очевидно, что это отношение может быть заменено отношением бых величин, пропорциональных давлению насыщенного пара, и, в тности, при низких давлениях отношением скоростей испарения вества из раствора при постоянстве площади испарения и других велиі, определяющих скорость испарения, что вытекает из теории молекуного потока.

Действительно, согласно формуле Кнудсена:

$$p = k \frac{\Delta G}{\Delta \tau} \sqrt{T}, \tag{2}$$

$\Delta G/\Delta\tau$ — скорость испарения вещества в вакуум; p — давление насыного пара вещества при температуре T; k — коэффициент пропорциоьности, зависящий от размеров и формы эффузионной камеры и от моулярного веса испаряемого вещества. Так как при испарении вещества одной и той же эффузионной камеры k сохраняет постоянное значение,

$$a_i = \frac{(\Delta G/\Delta\tau)_i}{(\Delta G/\Delta\tau)_i^0}. \tag{3}$$

Нами был использован простой метод измерения скорости испарения аллов из растворов с применением непрерывного взвешивания.

В качестве эффузионной камеры служила кварцевая ампула весом 0,3 *г* иаметром внутреннего отверстия 2,37 *мм*. Форма ампулы (рис. 1, *1*) спечивала постоянство скорости испарения вещества во времени при тоянстве температуры, что было проверено на чистом свинце. Ампула помощи тонкой медной проволоки подвешивалась к пружинным ве. На верхнем конце проволоки делались петля и горизонтальный ука-

затель положения нижнего конца пружины весов; последняя изготовл лась из кварцевой нити (толщиной в 1 *мм*) и имела 15 витков с диаметр 25 *мм*. Чувствительность такой пружины 35 *мм/г*, максимальная нагруз 1 *г*. Пружина подвешивалась к крючку стеклянного колпачка, котор при помощи шлифа закрывал эвакуированную кварцевую трубку, пом щенную в печь. Термопара *2* помещалась внутри кварцевой трубки вбл зи ампулы. В нижнюю часть шлифа вставлялась диафрагма *3*, которая пре охраняла пружину от конденсац на ней испаряющегося металла. И мерение температуры производило при помощи платино-родиевой те мопары и потенциометра ти ППТВ-1. Регулирование температ ры осуществлялось с точностью Скорость испарения металла измер лась по скорости сжатия кварцев пружины — положение конца пр жины через определенные промежу ки времени отмечалось при помо катетометра с точностью отсче 0,005 *мм*.

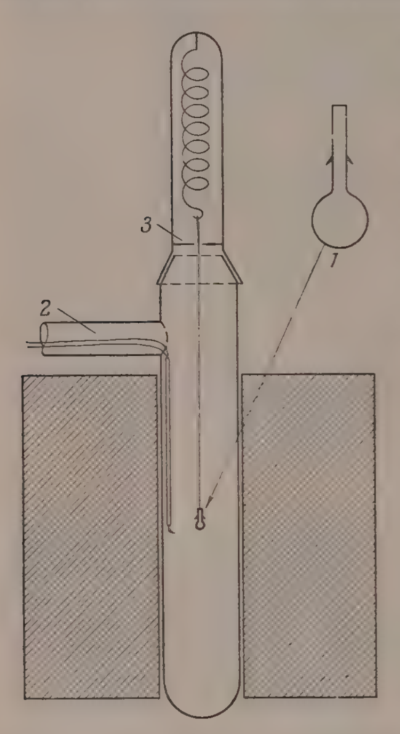


Рис. 1. Схема прибора для определения скорости испарения металлов

Для приготовления сплавов пр менялись Sn 99,94%-ной чистоты и 99,90%-ной чистоты. Рассчитанн количества компонентов помещали в ампулу; ампула подвешивала на пружине весов; надевался шли и трубка эвакуировалась. По дост жении вакуума порядка $1 \cdot 10^{-4}$ *мм* р ст. включалась печь и устанавли лась необходимая температура. Ч тота отсчетов положения пружи зависела от величины давления па и от температуры опыта. По окон нии опыта ампула вынималась из пр бора, взвешивалась и освобождала от сплава. Для этого ампула со вст ленным в нее тонким кварцевым пилляром закреплялась в вертика ном положении (отверстием вниз) и нагревалась на пламени горелки. Пос этого ампула промывалась горячей соляной кислотой. Как показыв опыт, для получения сходящихся результатов требуется предварительн прогрев новой ампулы при 700—800° С в течение пяти часов из-за из нения величины и формы отверстия.

В системе, изученной нами, летучим компонентом является свин Средний процентный состав сплава вычислялся по результатам взве вания ампулы с компонентами сплава до опыта и с остатком сплава пос опыта. Ввиду того что в отдельном опыте испарялось не более 0,0 свинца, а навеска последнего в сплавах, даже с содержанием свин 10 мол. %, составляла не менее 0,08 *г*, изменение состава сплавов в резу тате испарения свинца не превышало 2 мол. %.

Из данных об активностях свинца, определенных по формуле (3), бы рассчитаны термодинамические функции системы Pb — Sn. В табли приведены значения коэффициентов активности Pb и Sn, а на рис. 2 — ин гральные теплоты смешения сплавов различного состава.

Как видно из хода интегральных теплот смешения в зависимости концентрации в жидких сплавах, наши данные отличаются от данных К ваками [1], полученных непосредственно в калориметре. Ход кривой т

ылаженные значения коэффициентов активности свинца и олова в сплавах Pb—Sn

N_{Pb}	1061° K		1030 °K		1004 °K	
	f_{Pb}	f_{Sn}	f_{Pb}	f_{Sn}	f_{Pb}	f_{Sn}
1,0	1,00	1,08	1,00	1,10	1,00	1,16
0,9	0,91	1,37	0,90	1,42	0,88	1,46
0,8	0,89	1,53	0,88	1,66	0,86	1,72
0,7	0,90	1,50	0,89	1,62	0,87	1,67
0,6	0,94	1,41	0,92	1,50	0,91	1,53
0,5	1,00	1,32	0,99	1,37	0,98	1,39
0,4	1,09	1,23	1,11	1,25	1,12	1,26
0,3	1,25	1,15	1,29	1,16	1,32	1,16
0,2	1,57	1,06	1,63	1,07	1,67	1,07
0,1	2,06	1,02	2,14	1,02	2,19	1,02
0,0	2,56	1,00	2,60	1,00	2,70	1,00

ты смешения более соответствует теплотам смешения твердых сплавов, данным Тайлера [3]. Это указывает на сходство молекулярного взаимодействия компонентов как в твердых, так и в жидких сплавах свинца с оловом. Таким образом можно вывести заключение о сохранении характера межмолекулярного взаимодействия при переходе из твердого в жидкое состояние. Действительно, сплавы Pb — Sn в твердом состоянии образуют большую область эвтектики на диаграмме состояний, что указывает на энергетическую невыгодность образования однородного твердого раствора. В жидком состоянии это явление также должно иметь место, судя по подобию кривых теплот смешения в зависимости от концентрации в твердом и жидком состоянии. Очевидно, в жидких сплавах не осуществляется молекулярная однородность именно в силу этого же энергетического соотношения.

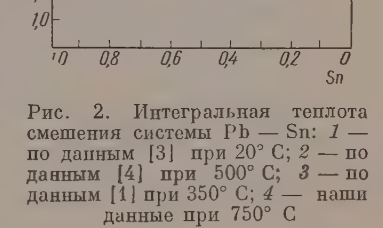
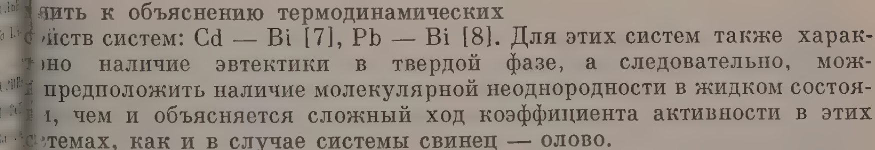


Рис. 2. Интегральная теплота смешения системы Pb — Sn: *1* — по данным [3] при 20° С; *2* — по данным [4] при 500° С; *3* — по данным [1] при 350° С; *4* — наши данные при 750° С

В пользу положения о молекулярной однородности свидетельствует рентгенографическое исследование жидких сплавов ; к выводу о молекулярной неоднородности в системе свинец — олово приходит также Е. Г. Швидковский [6].

Подобные же рассуждения можно применить к объяснению термодинамических свойств систем: Cd — Bi [7], Pb — Bi [8]. Для этих систем также характерно наличие эвтектики в твердой фазе, а следовательно, можно предположить наличие молекулярной неоднородности в жидком состоянии, чем и объясняется сложный ход коэффициента активности в этих системах, как и в случае системы свинец — олово.



По-видимому, наши данные для теплот смешения более достоверны, данные Каваками [1], так как пересчет данных Самсон — Гиммелььерна [4] при учете того, что теплота образования твердых сплавов (по Тайлеру [3]) не равна нулю, дает кривую, симбатную нашей кривой.

Выводы

1. Разработан простой метод определения активностей металлов в жидких сплавах, являющийся видоизмененным методом Кнудсена для определения давления паров.

2. Определены термодинамические активности свинца в ряде сплаво системы свинец — олово и рассчитаны термодинамические функции дл этих сплавов.

3. Сделано заключение о молекулярной неоднородности в жидких спл вах свинец — олово.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 12.X.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Kawakami, Z. anorgan. Chem., 167, 345, 1927.
2. A. Magnus. M Mannheimer. Z phys Chem., 121, 267, 1926.
3. J. Tayler, Philos Mag. J.Sci, 5, 50, 37, 1900.
4. H. Samson-Himmelstjerna. Z. Metallkunde. 28. 197. 1936.
5. В. И Данилов. И. В. Радченко. Ж. эксперим. и теор. физ., 7, 11 1937.
6. Е. Г. Швидковский. Некоторые вопросы вязкости расплавленных м таллов, ГИТТЛ, М., 1955, стр. 184.
7. А В Никольская. Я. И. Герасимов. Ж. физ. химии, 28, 713, 19
8. C. Wagner. G. Engelgardt. Z. phys. Chem. A, 159, 251, 1957.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF LIQUID LEAD AND TIN ALLOYS

G. F. Voronin and *A. M. Evseev* (*Moscow*)

Summary

The thermodynamic properties of liquid lead-tin alloys have been studied o the temperature range [illegible]° C by the effusion method using a continuous weigh spring balance. The volatile component was lead. The activity of the latter in the al was found from the ratio of the rate of compression of the spring balance on vaporizat from the alloy and from pure lead. Based on the similarity in shape of the curves for t heat of mixing and of analogous curves for solid alloys it has been inferred that the le tin alloys in the liquid state possess a microheterogeneous structure.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 10

[И]ЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПОМОЩИ ТЯЖЕЛОГО ИЗОТОПА КИСЛОРОДА

II. ВЛАЖНАЯ АТМОСФЕРНАЯ КОРРОЗИЯ КАДМИЯ

А. С. Фоменко, Т. М. Абрамова и И. Л. Ганкина

В предыдущих статьях [1, 2] были изложены результаты изучения анизма коррозии железа и магния при помощи тяжелого изотопа кисло-а. Найденное в процессе влажной атмосферной коррозии этих металлов пределение изотопов кислорода между водой и продуктами коррозии и разном начальном изотопном составе воды и газовой фазы) подтвер-ает электрохимический механизм с кислородной деполяризацией. Для миния и цинка этот способ изучения коррозии оказался неприменим за вторичного обмена кислорода продуктов коррозии с водой, приводя-о к уравниванию их изотопного состава.

В настоящей работе изучена влажная атмосферная коррозия кадмия. Так как вторичный обмен кислорода между продуктами коррозии и ой может исказить распределение изотопов кислорода, то предваритель-был изучен обмен $Cd(OH)_2$ с водой. Мы нашли, что за 60 час. свежеосаж-пая гидроокись кадмия, полученная при взаимодействии $Cd(NO_?)_2$ аОН, не обменивает своего кислорода с водой.

Данные по обмену продуктов коррозии кадмия с тяжелокислородной ой приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты опытов обмена кислорода воды и гидроокиси кадмия

Навеска, г		Длительность опыта, часы	Содержан. O^{18} в H_2O^{18} в ат. %		
H_2O^{18}	$Cd(OH)_2$		до обмена	после обмена	рассчитано для равновесн. обмена
1,30	1,01	60	1,24	1,25	1,09
1,31	1,00	60	1,25	1,25	1,09

Попытки изучить механизм коррозии на стружках кадмия марки О не привели к успеху, так как металл содержал примеси кислорода иде окислов, искажавших изотопный состав воды от восстановления дуктов коррозии. По этой причине в контрольных опытах с водой и га-бразным кислородом, имеющими одинаковый избыток O^{18}, продукты розии содержали меньше O^{18}, чем вода и кислород. Удалить окислы алла длительным восстановлением в токе водорода не удалось. Поэтому ьнейшие опыты проводились с кадмиевым зеркалом, полученным воз-кой в вакууме порошка кадмия при температуре $\sim 500°$. Для получе- кадмия его окись, приготовленная прокаливанием при 600—700° нокислого кадмия, восстанавливалась в токе сухого, очищенного во-ода. Зеркало осаждалось на холодных стенках той же кварцевой труб- в которой велись коррозионные опыты. Эта трубка была снабжена ифом и двумя кранами, через которые она эвакуировалась и заполня-

лась дозированным количеством электролита (3%-ный раствор Na(и кислородом до атмосферного давления. По окончании опыта вода уда. лась отгонкой в вакууме. Продукты коррозии в том же сосуде высуши лись, прокаливались до 300° и восстанавливались в токе сухого водород свободного от кислорода. Содержание O^{18} в полученной воде и в газообр ном кислороде определялось масс-спектрометрическим методом с точн стью до 3% [3]. Коррозионные опыты велись как в природной воде в атм сфере тяжелого кислорода, так и в тяжелокислородной воде в атмосфе природного кислорода. Для ускорения коррозии вода бралась в количе вах, достаточных для покрытия поверхности металла тонкой плен электролита. Результаты коррозионных опытов представлены в табл.

Таблица 2

Коррозия кадмия в 3%-ном растворе NaCl

№ опыта	Время опыта час	Содержание O^{18} в ат. %			
		в исходной воде	в исходном газообразном кислороде	в конечной воде	в воде от гидрирования продуктов коррозии
		$H_2O^{18} + O_2^{18}$			
1	48	1,23	1,20	—	1,23
		$H_2O^{18} + O_2^{16}$			
2	43	1,27	0*	1,23	0,84
3	45	1,25	0	1,24	0,99
4	48	1,27	0	1,22	1,01
5	48	1,27	0	1,25	0,99
6	72	1,25	0	1,19	1,06
7	96	1,25	0	1,24	1,02
		$H_2O^{16} + O_2^{18}$			
8	43	0*	1,15	0,28	0,36
9	44	0	1,15	0,24	0,30
10	44	0	1,15	0,26	0,30
11	44	0	1,15	0,28	0,36
12	48	0	1,15	0,24	0,29
13	70	0	1,15	0,28	0,35

* Природный состав.

Наблюдаемые различия изотопного состава воды и продуктов корро лежат вне пределов ошибок масс-спектрометрических измерений.

Опыт № 1 с водой и кислородом одинакового изотопного состава б поставлен как контрольный. В опытах с водой и кислородом с разным держанием O^{18} (опыты № 2—13) наблюдалось изменение изотопного сос ва воды в сторону приближения его к составу газовой фазы. В опыта $H_2O^{18} + O_2^{16}$ вода обеднялась изотопом O^{18}, а в опытах с H_2O^{16} + (она им обогащалась. Вода от гидрирования продуктов коррозии отли лась по содержанию тяжелого изотопа кислорода от конечной воды. В о тах первой серии (опыты № 2—7) она содержала меньше, а в опытах в рой серии (опыты № 8—13) — больше O^{18}, чем конечная вода. Измене изотопного состава воды в ходе коррозии согласуется с электрохимичес механизмом коррозии металлов с кислородной деполяризацией [4]. Э механизм также нашли Файткнехт и Вилер [5] для коррозии кадми растворах нейтральных солей и Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева в растворах кислых солей. При электрохимическом механизме с кислор ной деполяризацией на катодных участках металлической поверхно идет восстановление кислорода до воды (или гидроксильного иона — в висимости от pH среды) по суммарному уравнению

$$O^2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O.$$

В момент образования воды ее кислород имеет изотопный состав газо-
й фазы. Эта вода, смешиваясь с исходной, изменяет изотопный состав
следней в направлении приближения к составу газовой фазы. При этом
ханизме продукты коррозии не могут содержать меньше O^{18}, чем конеч-
я вода (в опытах с $H_2O^{18} + O_2^{16}$), или больше, чем конечная вода (в опы-
х с $H_2O^{16} + O_2^{18}$). Поскольку вторичный обмен отсутствует, их изотоп-
й состав должен быть средним между исходной и конечной водой [1].
и химическом механизме и отсутствии обмена изотопный состав воды
должен изменяться в ходе коррозии, а первичные продукты ее (окислы)
лжны иметь состав газовой фазы или половину его при дальнейшей их
дратации. Поэтому результаты, полученные нами для кадмия, должны
ть объяснены тем, что последний корродирует одновременно по обоим
ханизмам: по электрохимическому с кислородной деполяризацией и по
мическому.

Нами были также предприняты попытки изучить тем же методом меха-
зм коррозии меди, которая, согласно литературным данным, в атмосфер-
х условиях может корродировать по химическому механизму. Пред-
ительно был изучен обмен свежеобразованной гидроокиси меди с во-
. Обмен $Cu(OH)_2$, полученной из $CuSO_4$ и $NaOH$, с H_2O^{18} давал через
час. одинаковое содержание O^{18} в гидроокиси и в воде, так как за это
емя он доходил до равновесного. В этих условиях оба механизма (элек-
химический и химический) должны дать один и тот же результат, что
ключает возможность применения того же изотопного метода для изу-
ия механизма коррозии меди.

Авторы признательны акад. А. И. Бродскому за помощь в работе.

Выводы

1. Изучено распределение изотопов кислорода между водой, газо-
азным кислородом и окислами при влажной атмосферной коррозии
мия в воде и газообразном кислороде разного изотопного состава.
2. Результаты опытов коррозии кадмия в 3%-ном растворе NaCl в
сутствии газообразного кислорода обнаруживают одновременное про-
ание коррозии по электрохимическому и химическому механизму.
3. За 60 час. не обнаружено обмена кислорода между $Cd(OH)_2$ и водой.
4. За 48 час. обмен кислорода $Cu(OH)_2$ с водой доходит до равновесия,
не позволило применить ту же методику для изучения механизма
жной коррозии меди.

Академия наук УССР
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Киев

Поступила
21.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

. И. Бродский, А. С. Фоменко, Т. М. Абрамова, Ж. физ. химии, 30, 676, 1956.
. С. Фоменко, Т. М. Абрамова, И. Л. Ганкина, Тр. IV совещания по электрохимии, Изд. АН СССР, 299, 1959.
. И. Бродский, С. Г. Демиденко, Л. Л. Стрижак, В. Р. Лечехлеб, Ж. аналит. химии, 10, 256, 1955.
. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд-во АН СССР, 1947; Г. В. Акимов, Основы учения о коррозии, Металлургиздат, 1946; Н. Д. Томашов, Теория атмосферной коррозии металлов, Сб. «Атмосферная коррозия», Металлургиздат, 1951, стр. 10; А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иоффа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952; А. Н. Фрумкин, Тр. Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 21.
. Feitknecht u Wyler, Helv. chim. acta, 34, 2269, 1951.
. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, Ж. физ. химии, 27, 1344, 1953; 29, 1477, 1955.
. И. Красильщиков и В. А. Андреева, Ж. физ. химии, 20, 199, 1946; Ю. Р. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, ГОНТИ, 941.

STUDIES OF METALLIC CORROSION WITH THE AID OF THE HEAVY OXYGEN ISOTOPE

II. MOIST ATMOSPHERIC CORROSION OF CADMIUM

***A. S. Fomenko, T. M. Abramova* and *I. L. Gankina* (*Kiev*)**

Summary

The heavy oxygen isotope has been used to study the moist atmospheric corrosi of cadmium.

The corrosion experiments were carried out on a cadmium mirror either in natur water in a heavy oxygen atmosphere or in heavy oxygen water in a natural oxygen atm sphere (in 3% NaCl solution). The isotope analysis of oxygen was made with the aid a mass spectrometer. The O^{18} distribution between the water, gaseous oxygen and co rosion products bears witness to the fact that cadmium corrodes according to two conc rent mechanisms, namely the electrochemical mechanism with oxygen depolarizati and the chemical mechanism.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIII 1959 № 10

О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА

М. В. Пикунов

Кристаллизация твердого раствора в неравновесных условиях изу-эна достаточно подробно [1], особенно применительно к зонной перекри-аллизации [2, 3]. Полученные выводы аналогичны основным положениям эравновесного испарения жидких растворов [4].

Главные положения механизма неравновесной кристаллизации состоят том, что диффузионное взаимодействие между слоями выпавших кри-аллов и между кристаллами и жидкостью отсутствует, и остающаяся ідкость в каждый момент кристаллизуется как самостоятельный сплав.

Из оригинальных работ, посвященных исследованию равновесной кристалли-дии твердого раствора заслуживают внимания работы [5, 6] *.

Н. М. Витторф [5], разбирая процесс равновесной кристаллизации указывает, что менение состава кристаллов по линии солидуса может совершаться или путем по-епенного растворения первоначально выделившихся кристаллов и появления новых лее легкоплавких кристаллов в постоянно возрастающем количестве, или же бла-даря обогащению выпавших уже кристаллов веществом компонента A (легкоплав-го) путем его диффузии из жидкой фазы в кристаллическую.

Таким образом, Н. М. Витторф выдвигает два предположения, не отдавая пред-чтения какому-либо из них. И. В. Горбачев [6] приходит к весьма интересным и бщем верным выводам относительно процесса равновесной кристаллизации. К сожа-нию, автор допускает ошибку при рассмотрении неравновесной кристаллизации, а кже ошибочно доказывает, что изменение состава выпавших кристаллов (при вновесной кристаллизации) может совершаться лишь путем односторонней диффузии гоплавкого компонента из кристаллов в жидкость.

Разберем кристаллизацию сплава c_0 (рис. 1) в равновесных услови-. Примем, что линии солидуса и ликвидуса выражаются прямыми ответственно $c_{тв}$ и $c_ж$. Определим состав жидкости $c_х$, исчезающей в ждый температурный момент в процессе охлаждения. При температуре количество жидкости было $m_{ж,р}$, жидкость имела состав $c_ж$. При тем-ратуре $t - dt$ количество жидкости уменьшилось на $dm_{ж.р}$, а ее сос-в стал равным $c_ж - dc_ж$. Это произошло за счет исчезновения жид-сти в количестве $dm_{ж.р}$ состава $c_х$.

Составим материальный баланс по компоненту B в жидкости:

было

$$m_{ж.р}\, c_ж; \tag{I}$$

стало

$$(m_{ж.р} - dm_{ж.р}) \cdot (c_ж - dc_ж); \tag{II}$$

ушло

$$dm_{ж.р} \cdot c_х; \tag{III}$$

$$(I) - (III) = (II);$$

$$m_{ж.р} c_ж - dm_{ж.р} c_х = (m_{ж.р} - dm_{ж.р})(c_ж - dc_ж). \tag{1}$$

---

* Подробный обзор работ по равновесной и неравновесной кристаллизации можно йти в [7].

Сделав приведение подобных членов и отбросив величину $dm_{\text{ж.р}} dc_{\text{ж}}$ как имеющую второй порядок малости, имеем

$$c_{\text{x}} = c_{\text{ж}} + m_{\text{ж.р}} \frac{dc_{\text{ж}}}{dm_{\text{ж.р}}} . \qquad (2$$

Так как

$$c_{\text{ж}} = nt \text{ и } c_{\text{тв}} = qt,$$

то

$$m_{\text{ж.р}} = \frac{c_{\text{тв}} - c_0}{c_{\text{тв}} - c_{\text{ж}}} = \frac{qt - c_0}{qt - nt} \qquad (3$$

и

$$dm_{\text{ж.р}} = \frac{(qt - nt)\, qdt - (qt - c_0)(q - n)\, dt}{(qt - nt)^2} = \frac{c_0 dt}{(q - n)t^2} . \qquad (4$$

Вставляя эти значения в (2), получаем

$$c_{\text{x}} = nt + \frac{qt - c_0}{qt - nt} \frac{ndt}{\dfrac{c_0 dt}{(q - n)t^2}} = \frac{c_0 nt + n(qt - c_0)\, t}{c_0} = \frac{nqt^2}{c_0} . \qquad ($$

Как видно, в данном случае c_{x} представляет собой параболу (в о щем случае кривую), проходящую через точки a и $в$ (рис. 1). В са мом деле, c_{x} при $t = t_{\text{л}}$ равна $c_{\text{x}} = \frac{nqt_{\text{л}}^2}{c_0}$, за меняя c_0 через $nt_{\text{л}}$, получаем $c_{\text{x}} = \frac{nqt_{\text{л}}^2}{nt_{\text{л}}} = qt_{\text{л}}$ $= c_1$. Точно так же при $t = t_{\text{c}}$, $c_{\text{x}} = \frac{nqt_{\text{c}}^2}{c_0}$

$$c_0 = qt_{\text{c}}, \; c_{\text{x}} = \frac{nqt_{\text{c}}^2}{qt_{\text{c}}} = nt_{\text{c}} = c_2.$$

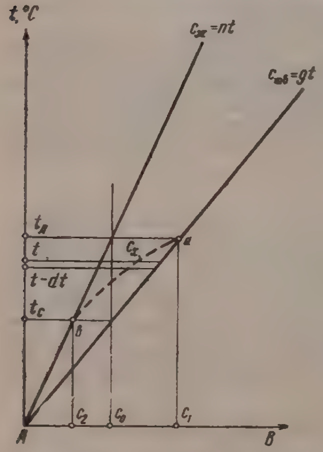


Рис. 1. Диаграмма состояния $A - B$. Начало координат находится в точке плавления компонента A

Кривая c_{x} нанесена на рис. 1 пунктиром.

Выражение (5) можно получить такж используя уравнение материального балан компонента B в твердой фазе.

Для того чтобы выяснить физически смысл c_{x}, определим ее другим путем. Пре варительно необходимо вывести уравнен количества жидкости при неравновесн кристаллизации (см. [1—4]). При криста лизации сплава в неравновесных услови к моменту, когда температура достигнет зн чения t (рис. 1), количество жидкости состав $m_{\text{ж.н}}$. Так как при совершенно неравновесных условиях взаимодейств жидкой и твердой фаз отсутствует, то при снижении температуры dt произойдет лишь выпадение кристаллов состава $c_{\text{тв}}$, а количест жидкости уменьшится на $dm_{\text{ж,н}}$. При этом оставшаяся жидкость, обог тившись легкоплавким компонентом A, изменит свой состав до $c_{\text{ж}} - dc$ Следующий этап кристаллизации наступит тогда, когда температу жидкости, понизившись, вновь достигнет ликвидуса; таким образом, со тав остающейся жидкости при неравновесной кристаллизации меняетс как и при равновесной, по линии ликвидус.

Составляем уравнение материального баланса по компоненту B в кости:

было

$$m_{ж.н}\, c_{ж}; \qquad (I')$$

стало

$$(m_{ж.н} - dm_{ж.н})\,(c_{ж} - dc_{ж}); \qquad (II')$$

ушло

$$dm_{ж.н}\, c_{тв}\,; \qquad (III')$$

$$m_{ж.н}c_{ж} - dm_{ж.н}c_{тв} = (m_{ж.н} - dm_{ж.н})\,(c_{ж} - dc_{ж}).$$

Освобождаясь от подобных членов и $dm_{ж.н}\, dc_{ж}$, имеем

$$\frac{dm_{ж.н}}{m_{ж.н}} = \frac{dc_{ж}}{c_{тв} - c_{ж}}. \qquad (6)$$

авляя значения $c_{ж}$, $c_{тв}$, $dc_{ж}$, получаем

$$\frac{dm_{ж.н}}{m_{ж.н}} = \frac{n\,dt}{qt - nt} = \frac{n}{q - n}\frac{dt}{t}.$$

Интегрирование дает

$$\ln m_{ж.н} = \frac{n}{q - n} \cdot \ln t + A.$$

$t = t_{л}$, $m_{ж.н} = 1$, следовательно,

$$0 = \frac{n}{q - n} \ln t_{л} + A; \quad A = -\frac{n}{q - n} \ln t_{л};$$

$$\ln m_{ж.н} = \frac{n}{q - n} \ln \frac{t}{t_{л}}$$

да

$$m_{ж.н} = \left(\frac{t}{t_{л}}\right)^{n/(q-n)}. \qquad (7)$$

дифференцировав (7), получаем выражение $dm_{ж.н}$ в явном виде:

$$dm_{ж.н} = \frac{n}{q - n} \frac{t^{\frac{n}{q-n} - 1}}{t_{л}^{n/(q-n)}}\, dt. \qquad (8)$$

Вернемся к рассмотрению равновесной кристаллизации. Измененение ава и количества жидкой фазы при изменении температуры от t до dt можно представить в виде двух последовательных этапов. Пер- этап состоит в том, что из жидкости выпадают кристаллы состава в количестве dm', т. е. процесс идет так же, как в случае нерав- сной кристаллизации, при этом состав жидкости изменяется до $- dc_{ж}$. После этого происходит второй этап, состоящий в диффузионном вниванни состава выпавших кристаллов и диффузионном взаимо- твии между этими кристаллами и жидкостью. В результате этого модействия порция жидкости в количестве dm'' состава $c_{ж} - dc_{ж}$ оединяется к твердой фазе. В итоге, очевидно, должно быть

$$dm' + dm'' = dm_{ж.р}. \qquad (9)$$

формуле (9) $dm_{ж.р}$ определяется соотношением (4). Выясним ха- ер взаимодействия между старыми и вновь выпадающими слоями таллов, а также между твердой и жидкой фазами. На рис. 2 изоб-

ражена кривая термодинамического потенциала твердого раствора с[...] темы $A - B$ при температуре t_m. При этой температуре состав сосуще[...] вующих с жидкостью кристаллов определяется точкой m. Касательн[...] проведенная к кривой $Z_A M N Z_B$ в точке M, будет являться также [...] сательной к кривой термодинамического потенциала жидких раство[...] (на рисунке не показана) [8]. Как известно, химические потенциа[...] компонентов A и B в твердом растворе состава m определяются ве[...] чиной отрезков PT и QS, отсекаемых касательной TMS на ордина[...] чистых компонентов [9, 10]. Если при рассматриваемой температуре [...] сохранился более высокотемпературный сос[...] n, то его потенциал будет определяться точ[...] N, а химические потенциалы компоненто[...] нем будут определяться, в соответствие с п[...] дыдущим, отрезками PL и QR. Поскольку, [...] известно, кривая термодинамического пот[...] циала всегда обращена выпуклостью вниз, [...] во всех случаях будет следующее соотноше[...] величин отрезков, отсекаемых касательны[...] $QR > QS$ и $PL < PT$. Иначе говоря, все[...] химический потенциал тугоплавкого компон[...] та B будет больше по величине в более вы[...] котемпературном растворе, чем в растворе, р[...] новесном для более низкой температуры; хи[...] ческий потенциал легкоплавкого компонент[...] во всех случаях у более высокотемператур[...] растворов будет меньше, чем у низкотемпе[...] турных.

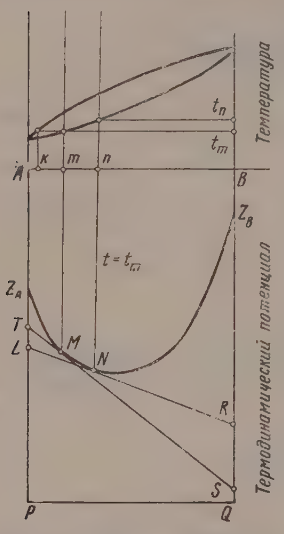


Рис. 2. Кривая термодинамического потенциала твердых растворов системы $A - B$ при температуре t_m

Из вышеизложенного следует, что диф[...] зионное взаимодействие между составами m [...] n должно протекать таким образом, что ту[...] плавкий компонент B будет переходить [...] состава n в состав m, так как при этом ум[...] шается его химический потенциал. Легкоп[...] кий компонент A должен переходить из [...] става m в состав n, так как химический [...] тенциал компонента A в растворе состава n меньше, чем у состава [...] Поскольку при температуре t_m в сосуществующем жидком раст[...] состава k химические потенциалы компонентов одинаковы с т[...] выми твердого раствора состава m (именно поэтому они и сосуществу[...] то все сказанное относительно взаимодействия твердого раствора [...] тава m с твердым раствором состава n справедливо для взаимодейст[...] жидкости состава k с кристаллами состава n. Таким образом, выясн[...] что диффузионное взаимодействие между расплавом и кристаллами [...] ражается в том, что из кристаллов в жидкость выходят атомы т[...] плавкого компонента, а в противоположном направлении движу[...] атомы легкоплавкого компонента. При этом процессе состав твер[...] фазы достигает равновесного, а количество ее увеличивается на [...] порцию жидкости, которая в результате диффузионного обмена изм[...] ла свой состав от $c_ж - dc_ж$ до $c_{тв} - dc_{тв}$ и, естественно, затверд[...] Очевидно, что это количество жидкости и есть dm'' в формуле (9).

Определим количества dm' и dm'' в формуле (9).

По определению dm' есть то количество кристаллов, которое вы[...] дает в сплаве, если он с температуры t до $t - dt$ кристаллизует[...] неравновесных условиях. Поэтому dm' нельзя заменить формулой [...] которая справедлива для случая, когда сплав кристаллизуется цел[...] в неравновесных условиях. Член dm' равен значению $dm_{ж.н}$ в (6), [...] вместо $m_{ж.н}$ — неравновесного количества жидкости — следует по[...] вить $m_{ж.р}$ — равновесное количество жидкости, так как к рассматривае[...]

оменту количество жидкости было действительно равновесным. Итак меем

$$dm' = \frac{m_{\text{ж.р}}\, dc_{\text{ж}}}{c_{\text{тв}} - c_{\text{ж}}}. \qquad (10)$$

Для определения dm'' необходимо составить уравнение материального аланса компонента B в кристаллах до диффузионного взаимодействия жидкостью и после него, при этом количество dm' можно не учитыать, так как его состав является для $t - dt$ равновесным.

Было

$$m_{\text{тв}}\, c_{\text{тв}}; \qquad (\text{I}'')$$

прибавилось

$$dm''\ (c_{\text{ж}} - dc_{\text{ж}}); \qquad (\text{II}'')$$

стало

$$(m_{\text{тв}} c_{\text{тв}} + dm'')\,(c_{\text{тв}} - dc_{\text{тв}}); \qquad (\text{III}'')$$

$$(\text{I}) + (\text{II}) = (\text{III})$$

$$m_{\text{тв}} c_{\text{тв}} + dm''\,(c_{\text{ж}} - dc_{\text{ж}}) = (m_{\text{тв}} + dm'')\,(c_{\text{тв}} - dc_{\text{тв}}).$$

осле преобразований получаем:

$$dm'' = \frac{m_{\text{тв.р}}\, dc_{\text{тв}}}{c_{\text{тв}} - c_{\text{ж}}}; \qquad (11)$$

кладывая (10) и (11), получаем

$$dm' + dm'' = \frac{m_{\text{ж.р}}\, dc_{\text{ж}}}{c_{\text{тв}} - c_{\text{ж}}} + \frac{m_{\text{тв.р}}\, dc_{\text{тв}}}{c_{\text{тв}} - c_{\text{ж}}} =$$

$$= \frac{1}{qt - nt}\left(\frac{qt - c_0}{qt - nt}\, ndt + \frac{c_0 - nt}{qt - nt}\, qdt\right) = \frac{c_0 dt}{(q - n)\, t^2}. \qquad (12)$$

Как видно, (12) и (4) равны между собою; следовательно, изложенный механизм является правильным. Следует отметить, что dm' и dm'' редставляют собой $i_{\text{распада}}$ и $i_{\text{взаимодействия}}$ по И. В. Горбачеву [6], но и получает их несколько иным путем.

Теперь определим усредненный состав $c_{\text{у}}$ вещества, переходящего из идкости в кристаллы путем вышеуказанного процесса. За первый этап ерешло dm' состава $c_{\text{тв}} - dc_{\text{тв}}$; за второй этап — dm'' состава $c_{\text{ж}} - dc_{\text{ж}}$. ледовательно:

$$c_{\text{у}} = \frac{dm'\,(c_{\text{тв}} - dc_{\text{тв}}) + dm''\,(c_{\text{ж}} - dc_{\text{ж}})}{dm' + dm''}.$$

Вставляя соответствующие значения из формул (10), (11), (12), отбраывая величины высших порядков малости, получаем

$$c_{\text{у}} = \frac{\dfrac{(qt - c_0)}{(qt - nt)^2}\, nqtdt + \dfrac{(c_0 - nt)}{(qt - nt)^2}\, nqtdt}{\dfrac{c_0\, dt}{(q - n)\, t^2}} = \frac{nqt^2}{c_0}. \qquad (13)$$

Поскольку $c_{\text{х}} = c_{\text{у}}$ (см. [5]), можно считать доказанным, что $c_{\text{х}}$ представляет собой усредненный состав вещества, уходящий в каждый температурный момент из жидкости и присоединяющийся к кристаллам в оде равновесной кристаллизации.

Из этого следует, что $\int_{t_c}^{t_л} c_x\, dm_{жр}$ должен быть равен c_0. В самом деле, вставляя значение c_x и $dm_{жр}$ из формул (6) и (4), имеем

$$\int_{t_c}^{t_л} \frac{nqt^2}{c_0} \frac{c_0 dt}{(q-n)\,t^2} = \frac{nq}{q-n} \int_{t_c}^{t_л} dt = \frac{nq\,(t_л - t_c)}{q-n}.$$

Так как $nt_л = c_0$ и $qt_c = c_0$, то

$$\int_{t_c}^{t_л} c_x\, dm_{жр} = \frac{nqt_л - nqt_c}{q-n} = \frac{c_0 q - c_0 n}{q-n} = c_0.$$

Выводы

Показано, что диффузионный обмен между жидкостью и кристаллами в ходе равновесной кристаллизации твердого раствора состоит из перехода компонента, повышающего точку ликвидуса, из кристаллов в жидкость, и перехода компонента, понижающего точку ликвидуса, из жидкости в кристаллы. Определен средний состав вещества, уходящего из жидкости и присоединяющегося к кристаллам (кривая c_x).

Институт цветных металлов
и золота им. М. И. Калинина
Москва

Поступила
24. III. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Петров. Вопросы теории сплавов алюминия, Металлургиздат. 195[illegible], стр. 10—21.
2. Германий, Сборник переводов, ИИЛ, 1955, стр. 92.
3. Методы получения чистых металлов, ИИЛ, 1957, стр. 61.
4. А. М. Трегубов, Основные начала перегонки и ректификации, ГОНТИ, Баку — Москва, 1938, стр. 132—133.
5. Н. М. Витторф, Учение о сплавах, НХТИ, Ленинград, 1927, стр. 61.
6. И. В. Горбачев, О ходе кристаллизации твердых растворов. Тр. Дальневос[illegible] политехн. ин-та, вып. 25 и 26, 1941.
7. И. И. Новиков, Диссертация. Московский институт цветных металло[illegible] и золота им. М. И. Калинина, 1951 г.
8. А. Б. Млодзеевский, Теория фаз. ОНТИ, М.—Л., 1937.
9. И. Д. Ван-дер-Ваальс — Ф. Констамм. Курс термостатики, часть I, ОНТИ, 1936, стр. 432.
10. К. Вагнер. Термодинамика сплавов, Металлургиздат, 1957, стр. 17.

ON CRYSTALLIZATION OF A SOLID SOLUTION

M. V. Pikunov (*Moscaw*)

Summary

The equilibrium crystallization of a solid solution is usually described as the sum [illegible] two processes: a) Precipitation of the solid along the solidus and 2) interaction betwe[illegible] the precipitated solid solution and the liquid. With respect to the latter process eith[illegible] nothing is said (D. A. Petrov) or two alternatives are proposed (N. M. Vittorf) or, lastl[illegible] it is erroneously asserted that only diffusion of the high melting component from the cr[illegible]stals to the liquid takes place (I. V. Gorbachev).

In the present investigation it is shown that the interaction is manifested in the tra[illegible]sition of the high melting (liquidus point raising) component from the crystals to the l[illegible]quid with simultaneous transition of the low melting (liquidus point lowering) com[illegible]ponent from the liquid to the crystals. It has also been shown that the mean composition [illegible] the substance passing from the liquid to the crystals during equilibrium crystallizatio[illegible] is described by a curve passing between the solidus and liquidus (curve c_x).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 10

О РОЛИ ПОВЕРХНОСТИ В РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПРОПАНА

В. А. Полторак, Л. Я. Лейтис и В. В. Воеводский

Реакция термического разложения углеводородов тормозится добав-и различных ингибиторов (NO, пропилен, высшие олефины). Путем до-іения ингибитора можно подавить значительную часть реакции, од-о полного подавления процесса в присутствии ингибитора не наблю-тся. Скорость остаточной реакции при использовании различных инги-эров одинакова. На основании этих данных Гиншельвуд [1] предпола-, что процесс термического разложения углеводородов осуществляется цвум параллельным механизмам — цепному, который полностью по-ляется в присутствии ингибитора, и молекулярному.

Эта точка зрения не может быть согласована с результатами опытов крекингу углеводородов в присутствии дейтеросодержащих молекул. проведении крекинга смесей углеводородов с дейтерием [2, 3] или ;ей полностью легкого и полностью тяжелого углеводородов [4] обра-тся молекулы продукта реакции, содержащие как H, так и D атомы. пень обмена продуктов не зависит от присутствия NO. Образование панных продуктов можно рассматривать как указание на наличие эне реакции свободных радикалов.

Представление о том, что и в присутствии ингибитора реакция терми-кого разложения углеводородов идет с участием свободных радикалов, сматривалось целым рядом авторов [5—7]. Для объяснения неполного можения реакции ингибитором предполагалось, что ингибитор участ-т не только в обрыве, но и в зарождении цепей. Так, например, пред-агалось, что обрыв цепи происходит в объеме при реакции радикала нгибитором, а зарождение цепей — при взаимодействии ингибитора сходным углеводородом [6, 7] — или что зарождение цепей осущест-этся путем разложения образующегося соединения молекулы ингиби-а с радикалом [5]. При таком механизме, однако, величина скорости точной реакции будет определяться отношением констант скоростей кций обрыва и зарождения при участии данного ингибитора, и, исходя редложенной схемы, нет никаких оснований ожидать, что для разных ибиторов остаточная скорость окажется одинаковой, как это наблю-ся на опыте.

Реакции термического разложения углеводородов рассматриваются итературе как чисто гомогенные процессы. В одной из ранних работ по крекингу углеводородов показано, что скорость крекинга *н*-бутана мерно одинакова при использовании сосудов из кварца, железа и ни-; в случае сосуда из монель-металла скорость гораздо больше, что ав-ы объясняют наложением каталитического процесса. Случаев умень-ия скорости реакции в результате изменения поверхности сосуда в ературе не отмечалось. Занимаясь специально вопросом влияния по-кности на скорость крекинга углеводородов, Гиншельвуд и сотрудники нашли, что скорость термического разложения 2-метилпентана (530° С, *мм* рт. ст.) не зависит от изменения отношения S/V (S — поверхность уда, V — его объем), скорость ингибированной реакции при этом ньшается в 1,5 раза. Как было, однако, показано Райсом и Герцфель-

дом [10], отсутствие зависимости скорости реакции от отношения S нельзя рассматривать как доказательство гомогенности процессов заро дения и обрыва цепей, так как и в том случае, когда и зарождение, и рыв являются гетерогенными процессами, скорость реакции, так же к и при полной гомогенности процессов, не зависит от S/V.

Ввиду невозможности объяснения наличия одинаковой скорости ре ции в присутствии различных ингибиторов, а также быстрого паден скорости с глубиной превращения на начальных стадиях при крекин углеводорода без ингибитора, исходя из представлений о гомоген механизме зарождения и обрыва цепей, В. В. Воеводский и В. А. Полто [11] предположили, что зарождение и обрыв цепей являются гетерог ными процессами и что изменение скорости реакции в ходе превращен и под действием ингибиторов следует связать с изменением поверхнос реакционного сосуда. При этом процесс протекает следующим образ Свежая поверхность реакционного сосуда на начальных стадиях реакц способна в условиях крекинга к необратимому химическому взаимод ствию с молекулами углеводорода, в результате которого образуются св бодные радикалы, вылетающие в объем, и химическое соединение повер ности с осколком молекулы. За счет этого на начальных стадиях реакц концентрация свободных радикалов может превышать равновесную, скорость достигает больших значений. В ходе реакции поверхность теря свою химическую активность, и концентрация свободных радикал уменьшается, приближаясь к равновесной. В случае, когда крекингу п вергается смесь углеводорода с ингибитором, последний сразу же адс бируется на поверхности, и она теряет свою химическую активность. Т ким образом, в присутствии ингибитора реакция с самого начала идет п квазиравновесной концентрации свободных радикалов. Этим и объясня ся одинаковое предельное значение скорости реакции в присутствии р личных ингибиторов. Таким образом, рассматриваются два вида зарожд ния: «необратимое» зарождение за счет химического взаимодействия с п верхностью сосуда и «обратимое» зарождение, в котором роль стенки с суда состоит только в установлении квазиравновесной концентрации р дикалов. Из возможных процессов обрыва рассматривается только оди находящийся в равновесии с обратимым зарождением [12].

Для проверки того, в какой степени эта гипотеза соответствует исти ному механизму процесса, было предпринято систематическое изучен влияния отношения S/V на кинетику крекинга пропана и изучение возмо ности отравления и активации поверхности сосуда.

Измерение скорости термического разложения пропана проводило в статических условиях на обычной вакуумной установке. Опыты провод лись в кварцевом цилиндрическом сосуде длиной 200 *мм* и диаметром 36 *м* Скорость реакции измерялась по росту давления при помощи мембранно манометра. Все опыты проводились при давлении пропана 25 *мм* рт. с и температуре 610° С.

Измерялась скорость реакции крекинга C_3H_8 и смеси $C_3H_8 + 20\%$ N в сосуде без набивки и в сосуде, заполненном кварцевыми трубочками (дл ной 8—12 *мм* и диаметром 3—4 *мм*). При этом отношение S/V изменяло в 12 раз. Опыт производился следующим образом: снимались кинетическ кривые разложения C_3H_8 и смеси $C_3H_8 + 20\%$ NO в сосуде без набивк затем в сосуд вносилась набивка и опять снимались кинетические крив (2—3 раза). Всего было проведено 46 таких опытов. В 43 случаях набл далось уменьшение скорости реакции крекинга C_3H_8 от 2,9 до 0,72 *мм* р ст/мин. и уменьшение скорости реакции разложения смеси $C_3H_8 +$ N от 0,72 до 0,36 *мм*. рт. ст./мин. В трех случаях скорость реакции крекин C_3H_8 и смеси $C_3H_8 +$ NO в сосуде с набивкой и без набивки была пример одинаковой. Изучалась также кинетика реакции крекинга C_3H_8 в сосуд содержащем различные количества набивки. Результаты этой серии оп тов представлены на рис. 1.

Для изменения активности поверхности сосуда он промывался растворами различных солей. Наиболее интересные результаты были получены и работе с сосудом, обработанном $Mg(ClO_4)_2$ [сосуд промывался 10%-м раствором $Mg(ClO_4)_2$, затем прокаливался сначала на воздухе, а за- под откачкой]. При проведении в сосуде, обработанном $Mg(ClO_4)_2$, вого опыта скорость реакции крекинга C_3H_8 более чем в два раза пре-шает значение скорости в сосуде без обработки (рис. 2, *I* и *II*). В сле-ющем опыте скорость меньше и после нескольких опытов доходит до чения, примерно вдвое меньшего величины скорости в чистом сосуде с. 2, *II* и *III*). Это предельное чение скорости сохраняется для ль угодно большого числа опытов. ли проводить реакцию в сосуде, работанном $Mg(ClO_4)_2$, только до ма-й глубины превращения (порядка), то скорость сохраняет свое высо- значение в большом числе опытов

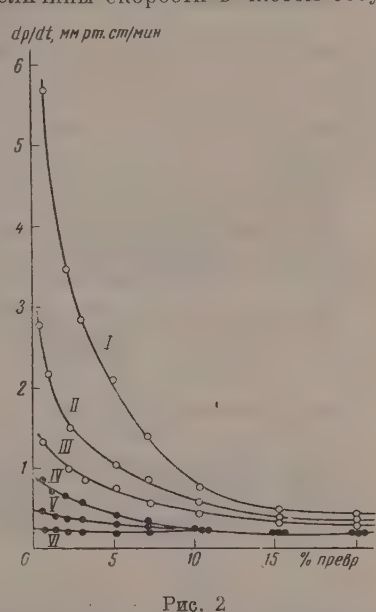


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Зависимость начальной скорости (1% превращения) реакции крекинга C_3H_8 от отношения S/V

Рис. 2. Зависимость скорости реакции крекинга C_3H_8 от глубины превращения, ○ — C_3H_8; ● — смесь C_3H_8 + 20% NO: *I*, *IV* — первый опыт после обработки сосуда; *II*, *V* — опыт в необработанном сосуде; III, VI — пятый опыт после обработки сосуда

олее 20). При разложении в сосуде, обработанном $Mg(ClO_4)_2$ смеси C_3H_8+ NO скорость в первом опыте выше, чем в необработанном сосуде (рис. 2, и *V*), но через несколько опытов уменьшается до величины, вдвое мень-ей обычной (рис. 3, *VI*). Если сосуд вместе с находящейся в нем набивкой работать раствором $Mg(ClO_4)_2$, то все кинетические кривые, снятые в м, лежат несколько ниже аналогичных кривых для обработанного сосу- без набивки (рис. 4).

Вид кинетических кривых крекинга C_3H_8 можно совершенно изменить, ли проводить реакцию в сосуде, который предварительно обработан тем прогревания в нем смеси NO и HO и H_2S. Мы проводили такую обра-тку при составе смеси NO : H_2S = 1 : 1 при давлении 20 *мм* рт. ст. в те-ние 10 мин. при температуре опыта, после чего сосуд откачивался до $^{-4}$ *мм* рт. ст. При проведении реакции крекинга в таком отравленном суде скорость в начале реакции близка к скорости заторможенной реак-и, затем растет и проходит через максимум (рис. 3).

Основным результатом описанных выше опытов является доказатель-во возможности изменения скорости реакции термического разложения опана путем изменения состояния поверхности реакционного сосуда.

Рассмотрим теперь полученные данные в свете предложенной вы гипотезы. Если поверхность сосуда «отравить» путем прогревания в н смеси NO и H_2S, химического взаимодействия поверхности сосуда с м лекулами углеводорода происходить не может и больших значений ск рости реакции в начале процесса не наблюдается.

Увеличение скорости реакции при проведении крекинга пропана в с суде, покрытом основными солями магния, получившимися при прокал вании $Mg(ClO_4)_2$, можно объяснить увеличением числа активных центро способных к химическому взаимоде ствию с C_3H_8. При этом, в отличие чистой поверхности кварца, активны центры закрываются продуктами хи мического взаимодействия более проч и не регенерируются при откачке с суда.

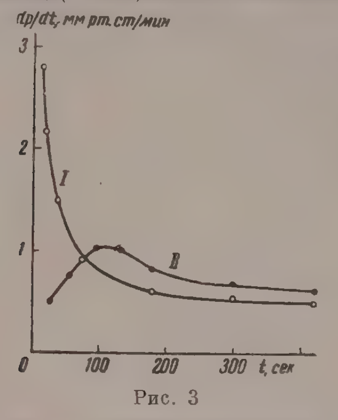


Рис. 3

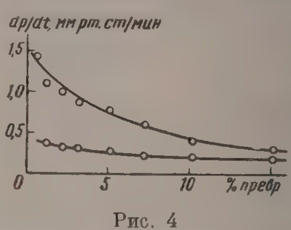


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости реакции крекинга C_3H_8 от времени: *I* — обычный соусд; *II* — «отравленный» сосуд

Рис. 4. Зависимость скорости реакции крекинга C_3H_8 от глубины превращения: верхняя кривая — сосуд без набивки, обработан $Mg(ClO_4)_2$, пятый опыт после обработки сосуда; нижняя кривая — сосуд с набивкой, обработан $Mg(ClO_4)_2$, пятый опыт после обработки сосуда

Согласно рассмотренной выше гипотезе скорость термического разло жения углеводородов не должна зависеть от отношения S/V. Это находитс в соответствии с данными Гиншельвуда [8], который нашел, что при кре кинге 2-метилпентана изменение S/V в 12 раз не изменяет скорости реак ции. Согласно нашим данным скорость реакции уменьшается при увели чении отношения S/V. Следует отметить, что в некоторых опытах мы так же получали независимость скорости реакции от отношения S/V. Умень шение скорости реакции при внесении в сосуд набивки можно было б объяснить, если предположить, что в некоторых случаях поверхность набивки находится в таком состоянии, что на ней нет «необратимого» зарождения. Однако и в сосуде с набивкой, промытом $Mg(ClO_4)_2$, скорость меньше, чем в сосуде без набивки, обработанном таким же образом. Из этог следует, что набивка уменьшает скорость реакции, если характер поверхности ее и характер поверхности сосуда одинаковы.

Выводы

1. Можно считать доказанным факт влияния поверхности на кинетику и скорость реакции термического разложения пропана при температуре 610° С и давлении 25 *мм* рт. ст. Что касается рассмотренной здесь гипотезы о гетерогенном характере реакций зарождения и обрыва цепей, которая была предложена для описания кинетических особенностей протекания реакций крекинга углеводородов, то, хотя при ее помощи можно удовлетворительно объяснить найденную нами зависимость скорости крекинга C_3H_8 от предварительной обработки сосуда смесью $NO + H_2S$ и раствором $Mg(ClO_4)_2$, она не в состоянии объяснить зависимость скорости реакции от величины S/V без введения дополнительных предположений.

2. Дальнейшее исследование должно решить вопрос о том, должна ли ыть сохранена и соответствующим образом дополнена гипотеза о наличии вух механизмов зарождения или для объяснения влияния поверхности а термический распад углеводородов должны быть привлечены совсем оугие представления.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 25.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

. F. J. Stubbs, C. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc A, **200**, 458, 1950; 125, 679, 1957.
В. А. Полторак, В. В. Воеводский, Докл. АН СССР, 91, 589 1953.
. C. Y. Danby, B. C. Spall, F. J. Stubbs, C. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. A, **228**, 448, 1955.
. R. E. Varnerin, J. S. Dooling, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2042, 1956.
. L. S. Echols, R. N. Piase, J. Amer. Chem. Soc., **60**, 1701, 1938.
. F. O. Rice, O. L. Polly, J. Chem. Phys., **6**, 273, 1938.
В. И. Гольданский, Успехи химии, 15, 63, 1946.
. Hurd, Pilgrim, J. Amer. Chem. Soc., 55, 492, 1933.
. Peard, F. J. Stubbs, C. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc., A, 124, 771, 1952.
. F. O. Rice, K. F. Herzfeld, J. Phys. Coll. Chem., 55, 975, 1951.
. В. А. Полторак, Диссертация, МГУ, 1953.
. В. В. Воеводский, Докл. АН СССР, **90**, 815, 1953.

N THE PART PLAYED BY THE SURFACE IN THE THERMAL DECOMPOSITION OF PROPANE

V. A. Poltorak, *L. Ya. Leitis* and *V. V. Voevodskiĭ* (*Moscow*)

Summary

It has been shown in the study that the rate of cracking of propane (p = 25 mm Hg, = 610° C) depends upon the surface of the reaction vessel and upon the ratio of the face area (S) to the volume (V). With 12 fold increase in S/V the rate of reaction de-ases to one fourth. After preliminary treatment of the vessel with a mixture of NO + H_2S at 610° C the rate of reaction is first close to that in the presence of the inhibitor and n increases, passing through a maximum. The rate of reaction increases if the vessel washed with $Mg(ClO_4)_2$ solution prior to the run.

In order to describe the kinetic properties of hydrocarbon cracking an hypothesis been advanced as to the heterogeneous character of the processes of generation and aking of chains. Two types of chain generation processes are assumed. The data ob-ned in the work are discussed from this point of view.

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИХРОМАТНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ БИХРОМАТА НАТРИЯ В ДИАФРАГМЕННОЙ ВАННЕ

А. И. Левин и С. С. Савельев

Электролитическое осаждение хрома приобрело в последние годы весьма широкое распространение не только в гальванотехнике, но и в гидрометаллургии [1]. Электролитом при этом служит раствор хромового ангидрида с небольшой добавкой серной кислоты. Однако такая ванна характеризуется плохой рассеивающей способностью, малой устойчивостью и низкими выходами по току [2].

Несомненный практический интерес представляет метод непосредственного анодного образования полихроматных растворов, пригодных для последующего извлечения из таких электролитов толстых катодных отложений металлического хрома [3]. Исходным сырьем здесь служит концентрированный раствор бихромата натрия, который после электролиза в диафрагменном электролизере обогащается хромовым ангидридом [4].

В данном исследовании предпринята попытка рассмотреть механизм образования полихроматных растворов. Первоначально был опробован электролизер с неподвижным ртутным катодом и свинцовым анодом, предложенный И. Г. Щербаковым [5]. Здесь для устранения возможного взаимодействия продуктов электродных реакций катодное и анодное пространства разделялись диафрагмой.

В первом приближении такая ванна может быть описана схемой

$$Hg^{-} \mid NaOH,\ Na_2Cr_2O_7,\ H_2O \parallel H_2O,\ Na_2Cr_2O_7,\ H_2Cr_2O_7 \mid {}^{+}Pb.$$

Ближайшее рассмотрение электродных процессов в исследуемой системе показывает, что в дальнейшем концентрационные изменения в католите и анолите могут быть подчинены некоторым кинетическим закономерностям, ведущим к получению чистой концентрированной щелочи в католите и полихроматных растворов в анолите.

Катодные процессы

При использовании бихромата натрия в качестве исходного электролита наиболее вероятным является процесс восстановления ионов Na на ртутном катоде с образованием натриевой амальгамы:

$$Na^{+} + nHg + e \rightarrow Na\,(Hg)_n. \qquad (1)$$

Однако при достаточно больших плотностях тока на неподвижном катоде из-за значительного накопления натрия в ртути становится возможным совместный разряд ионов водорода, вследствие чего pH католита резко сдвигается в щелочную сторону. Увеличение значения pH (рис. 1) приводит к сдвигу ионного равновесия в сторону образования монохромата [6]:

$$HCrO_4^{2-} \rightarrow CrO_4^{-} + H^{+}. \qquad (2)$$

Указанное изменение в ионном составе католита, как это следует из рассмотрения адсорбционных спектров в хроматных растворах, происхо

весьма быстро [7]. Следствием смещения равновесия между хромат- и анионами является адсорбция CrO_4^{2-} и их частичное восстановление амальгамном катоде:

$$Na(Hg)_n [CrO_4^{2-}]_{адс} + 3e + 4H^+ \rightarrow Cr^{3+} + 4OH^-. \quad (3)$$

приводит в дальнейшем к увеличению напряжения на клеммах ванны адению тока, пропускаемого через электролизер. Как нетрудно заме- , причина этого кроется в пассивировании поверхности неподвижного ктрода малорастворимыми соединениями хвалентного хрома, появляющимися непо- дственно после достижения точки гидратооб- ования $Cr(OH)_3$ (при pH=5,6) [8].

Одной из возможных на электроде в даль- шем становится реакция:

$$H_2O + e \rightarrow OH^- + H_{адс}, \quad (4)$$

водящая к еще более заметному защелачи- лю католита. Скорость последнего процесса чиняется уравнению замедленного разряда,

$$i = k [H_2O]\, e^{-\alpha F (\varphi_к - \psi_1)/RT}. \quad (5)$$

Рис. 1

сь i — плотность тока на катоде; $[H_2O]$ — поверхностная концентра- воды; $\varphi_к$ — потенциал катода; ψ_1 — потенциал на расстоянии одного ного радиуса от поверхности электрода.

Потенциал электрода в таком случае может быть выражен:

$$\varphi_к = a' + \psi_1 - \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \quad (6)$$

Имея в виду, что в щелочных растворах равновесный потенциал удоб- представить в зависимости от концентрации ионов гидроксила, т. е.

$$\varphi_р = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln [OH^-], \quad (7)$$

учим для перенапряжения водорода следующее выражение:

$$\eta = a - \psi_1 - \frac{RT}{F} \ln [OH^-] + \frac{RT}{\alpha F} \ln i. \quad (8)$$

Из приведенного уравнения (8) видно, что поляризация зависит глав- образом от концентрационных изменений в католите. С увеличением ей концентрации ионов в растворе уменьшается абсолютное значение отенциала [9], что при отрицательных значениях его способствует кению поляризации, а при $\psi_1 > 0$ тормозит разряд водородных ионов.

Учитывая затруднения, связанные с применением неподвижного ного катода, в дальнейших опытах был принят электролизер, обеспе- ющий отвод ртути из катодного пространства в разлагатель. При этом замечено, что разряд ионов Na^+ при одной и той же концентрации растворе протекает тем легче, чем быстрее отводится ртуть из катод- пространства, т. е. чем меньше концентрация металлического натрия оверхностном слое жидкого катода. Равновесный потенциал такого трода:

$$\varphi_{Na} = \varphi^0_{Na} + \frac{RT}{F} \ln [Na^+] - \frac{RT}{F} \ln [Na] = \varphi'_{Na} - \frac{RT}{F} \ln [Na], \quad (9)$$

где $\varphi^0_{Na} = -1{,}844$ V, — нормальный потенциал амальгамного электро а [Na] — концентрация металлического натрия.

Имея в виду, что ток обмена между металлом и его ионами в дан случае достаточно велик, а скорость разряда ионов водорода мала, мо (в первом приближении) приравнять стационарный потенциал амаль ного электрода его равновесному значению и вывести дифференциаль уравнение реакции разложения амальгамы в сильно щелочных раство [10]. Для этого в кинетическое уравнение реакции выделения водор (5) подставим значение равновесного потенциала амальгамного электр (9).

Учитывая далее, что при постоянной общей концентрации электр а ψ_1-потенциал становится постоянным, (5) получим

$$i_1 = k' e^{-\alpha F \varphi / RT}.$$

Нетрудно показать, что скорость i_1 — восстановления воды — пропор ональна уменьшению натрия в амальгаме, т. е.

$$i_2 = -k'' \frac{d\,[\mathrm{Na}]}{d\tau}.$$

Приравнивая обе скорости, получим

$$-\frac{d\,[\mathrm{Na}]}{d\tau} = \frac{k'}{k''} e^{\frac{\alpha F}{RT}\left(\varphi'_{\mathrm{Na}} - \frac{RT}{F} \ln\,[\mathrm{Na}]\right)} = K[\mathrm{Na}]^{\alpha}.$$

Здесь

$$K = \frac{k'}{k''} e^{-\alpha F \varphi'_{\mathrm{Na}} / RT}.$$

При выделении водорода на ртути константа $\alpha = {}^1/_2$. Поэтому мо записать

$$-\frac{d\,[\mathrm{Na}]}{d\tau} = K[\mathrm{Na}]^{1/2}.$$

Таким образом скорость разложения амальгамы пропорционал квадратному корню из концентрации металлического натрия в пове ностном слое ртути*. Подобная зависимость действительно была у новлена на опыте Бренстедом [11], Скляренко [12] и Иофа [13].

В случае достаточно интенсивной циркуляции ртути, т. е. при отн тельно малом содержании натрия в поверхностном слое ее, представля возможным не только устранить восстановление хроматных анионо катоде, но и свести до минимума реакцию выделения водорода.

Опытные данные показали, что в диафрагменной ванне с ртутным жущимся катодом при электролизе растворов бихромата натрия уда получить весьма концентрированную щелочь. В такой щелочи практич отсутствуют примеси, в том числе и соединения, содержащие хромат анионы.

Катодные процессы в рассмотренной системе имеют много общих с реакциями на ртутном катоде в ваннах, применяемых обычно при пр водстве хлора и щелочей.

Анодные процессы

На аноде из-за весьма малой активности ионов OH^- и большого п напряжения, сопровождающего разряд гидроксильных ионов на двуо

* Выведенная конечная формула (12) верна при постоянном pH и постоя концентрации ионов натрия.

аца [14], становится возможной одна из следующих реакций:

$$1.\ 2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+,\quad \varphi_I = \varphi_I^0 + \frac{0{,}0002T}{z} \lg \frac{[H^+]^4\,[O_2]}{[H_2O]^2};$$

$$2.\ 2H_2O - 2e \rightarrow H_2O_2 + 2H^+,\quad \varphi_{II} = \varphi_{II}^0 + \frac{0{,}0002T}{z} \lg \frac{[H^+]^2\,[H_2O_2]}{[H_2O]^2};$$

$$3.\ H_2O - 2e \rightarrow 2H^+ + O,\quad \varphi_{III} = \varphi_{III}^0 + \frac{0{,}0002T}{z} \lg \frac{[H^+]^2\,[O]}{[H_2O]},$$

Равновесные потенциалы φ_I, φ_{II}, φ_{III}, вычисленные из свободных энер- реакций 1, 2, 3, соответственно равны 1,229; 1,776; 2,42 V [15]. Высокое чение потенциала реакции 3 показывает, что образование атомарного лорода по уравнению (3) маловероятно, так как при заданной плотности а потенциал анода колеблется в пределах 1,9—2,4 V, т. е. не превы- т φ_{III}.

Зависимость выхода CrO_3 по току от начальной концентрации $Na_2Cr_2O_7$ и расход воды в анолите

Концентрация бихромата, г/л	Концентрация CrO_3 к концу электролиза, г/л	Выход CrO_3 по току, %	Расход воды из анолита, см³	% разложившейся воды (к исходн. объему)
50	37,5	24,3	14,0	56,0
100	40,0	33,7	9,0	36,0
200	42,5	43,8	8,0	32,0
400	45,0	60,4	6,5	26,0
600	53,0	68,0	5,5	22,0
800	60,8	72,8	4,8	19,2
1000	53,0	76,6	4,6	18,4
Насыщ. при 30°С	64,0	82,0	4,5	18,0

По Глесстону [16], все необратимые процессы анодного окисления осу- твляются через промежуточное образование перекиси водорода, т. е. схеме 2. Если следовать этой гипотезе, то можно предположить, что и учение бихромовой кислоты должно проходить через стадию первич- о образования H_2O_2 на аноде. Все же подобный механизм разряда в сматриваемых условиях практически исключен, так как в отсутствие оляризатора перекись водорода быстро разлагается (на воду и кисло-), так что ничтожные количества H_2O_2, которые образуются здесь, не евают оказать заметного окисляющего действия. Поэтому влиянием екиси водорода на кинетику образования бихромовой кислоты следует же пренебречь.

Вместе с тем наблюдаемая при электролизе раствора бихромата нат- убыль воды в анолите (таблица) указывает на наличие процесса ее ложения. Это происходит, по-видимому, по схеме 1, когда вода окис- тся на аноде с образованием молекулярного кислорода. Имея в виду, окисление воды сопровождается дальнейшим уменьшением pH, мож- заключить, что равновесие

$$2HCrO_4^- \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O \qquad (13)$$

ет сдвигаться в сторону образования свободной бихромовой кислоты яда ее аналогов, так называемых изополикислот. Общая формула та- соединений $H_2O(CrO_3)_n$. В конечном итоге, следовательно, раствор олита будет обогащаться хромовым ангидридом.

Действительно, как показывает опыт, выход по току CrO_3 по мере уве- ения анодной плотности тока и концентрации бихромата натрия (ис-

ходного электролита) увеличивается и достигает 80—82% (см. табли и рис. 2).

Несмотря на большое разнообразие изополикислот, получаем в анолите, для них характерен ряд общих свойств [17]. Все они являю сильными кислотами, хорошо растворимыми в воде. По мере усложнен состава изополикислот хромового ряда сила их обычно повышается. Т например, в ряду:

$H_2[CrO_4]$, $H_2[CrO_3(CrO_4)]$, $H_2[CrO_2(CrO_4)_2]$, $H_2[CrO(CrO_4)_3]$,
хромовая кислота, бихромовая кислота, трихромовая кислота, тетрахромовая кислота

бихромовая кислота ($k_2 = 2\cdot10^{-2}$) значительно сильнее хромовой (k $= 2\cdot10^{-1}$ и $k_2 = 3\cdot10^{-7}$).

Превращение монохромата в бихромат, трихромат и т. д. представл собой реакцию одного и того же типа. В каждом случае два реагирую иона объединяются, образуя новый анион $Cr_2O_7^{2-}$, $Cr_3O_{10}^{2-}$, $Cr_4O_{13}^{2-}$, ладающий тем же зарядом, что и исходный анион. Таким образом, ес в большинстве реакций анодного ок ления происходит изменение заряда нов (увеличение положительного, ли уменьшение отрицательного заряд то в данном случае вместо изменен заряда вещества становится возможн соединение нескольких однородных нов в новый полимерный ион (по меризация анионов) с образовани смеси изополикислот. Обсуждая ус вия, благоприятствующие образован полихроматных растворов, следует подчеркнуть, что обогащение анол изополикислотами хромового ряда становится возможным только пото что освобождающиеся в результате анодных процессов окисления во ионы H^+ не выводятся из анолита и не подвержены в дальнейшем кат ному восстановлению на амальгамном электроде.

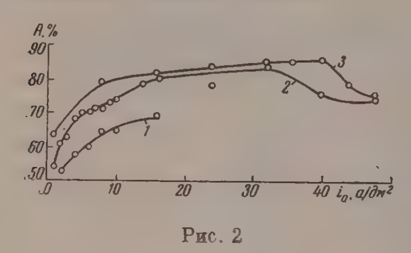


Рис. 2

Разделение анолита и католита диафрагмой является таким обра важным условием, обеспечивающим быстрое обогащение анолита полих мовыми кислотами, содержащими CrO_3. В таком случае скорость проце образования полихромовых кислот на аноде находится в прямой зави мости от скорости отвода натриевой амальгамы из катодного пространст Следовательно, увеличению содержания полихроматных ионов в анол должны способствовать рассмотренные выше катодные процессы. Име но тому обстоятельству, что ионы Na^+ принимают преимуществен участие в разряде на катоде и в переносе тока, мы обязаны быстрому об гащению анолита изополихромовыми кислотами.

В смеси с бихроматом натрия, еще не успевшим разложиться, зде образуются растворы, в составе которых, помимо свободных изохромов кислот, содержится $Na_2O(CrO_3)_n$.

Почти единственным электродным материалом, пригодным для ос ществления рассматриваемого процесса образования полихроматных ра творов на аноде, является свинец, так как на таком электроде проце полимеризации анионов, по-видимому, облегчается из-за образован двуокиси свинца. Последняя, как показывает опыт, выполняя роль пер датчика кислорода [18], катализирует процесс образования изополихр мовых кислот.

За короткий период времени, в течение которого происходит обра вание большого количества полихромовых кислот, гидролиз их не усп вает произойти. Поэтому выход по току CrO_3 увеличивается с ростом объе ной плотности тока и увеличением скорости отвода кислоты из анолит

Побочные реакции, снижающие выход по току полихромовых кислот)($(CrO_3)_n$) при электролизе, устраняются в том случае, если количество лита в пространстве между диафрагмой и анодом из двуокиси свинца эт предельно мало. Анолит должен поэтому находиться в виде тончайо, непрерывно циркулирующего слоя.

В заключение следует заметить, что полихроматные растворы, испытан нами в качестве электролитов для последующего извлечения хрома, зались менее чувствительными к присутствию в них примесей железа 25 *г/л*) и трехвалентного хрома. Здесь осадки хрома получаются обыч серого цвета, но они достаточно хорошо полируются. Электролит, сокащий свободные полихромовые кислоты, может быть применен как идрометаллургии для получения толстых, снимающихся катодных ков хрома, так и в гальванотехнике. В последнем случае ванна хатеризуется достаточно высокой рассеивающей способностью по сравне с обычной сернокислой хромовой ванной [19]. Осадки хрома полу тся более равномерными, при этом число пор, приходящихся на единицу рхности изделия, уменьшается в 4—5 раз. Это позволяет при полихроматный электролит не только для декоративных покрытий, для защиты металлов от коррозии. Полихроматная ванна работает относительно низких температурах (25—30°) с выходами по току хродо 40% [20].

Выводы

. Рассмотрены катодные и анодные процессы при электролизе бихро натрия в диафрагменной ванне.

. Показано, что катодные процессы на подвижном амальгамном катоде ногих чертах подобны реакциям, протекающим в ртутной ванне для учения хлора и щелочей.

. Установлено, что на аноде из двуокиси свинца образуются полихроые растворы, богатые свободными полихромовыми кислотами. Этому цессу способствует разделение и быстрый отвод продуктов катодной одной реакций.

. Образование на аноде изополихромовых кислот является вторичным цессом, протекающим в кислой среде вследствие полимеризации хроых анионов.

. Из полихроматных электролитов представляется возможным полу катодные осадки хрома в толстых слоях и с лучшими, по сравнению ычными хромовыми ваннами, показателями.

Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова Свердловск

Поступила 25.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

Получение металлического хрома электролизом — см. Бюллетень Центрального института информации, Металлургиздат, 11—12, 64, 1957.
. И. Лайнер, Хромирование металлов, М. Металлургиздат, 1932;
. Д. Бирюков и С. П. Макарьева, ЖПХ, 12, 6, 1939
. И. Левин, С. С. Савельев, Н. А. Карнаев, Авторское свидетельство 579980 от 18 апреля 1958 г,
. Г. Щербаков, Zeitschrift für Elektrochem, 31, 360, 1925.
. Г. Щербаков и О. А. Есин. Известия Ур. политехн. ин-та, 5, 09, 1926.
. Muller, Zeitschrift für Elektrochem, 38, 833, 1932.
. Huckerman и A. Powers Z. Elektroch., 57, 139, 1953.
. И. Левин и А. И. Фаличева, Ж. физ. химии, 28, 1652, 1954; 29, 1, 1955; Ж. прикл. химии, 29, 1673, 1956.
. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Н. Б. Кабаов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952.
. Н. Фрумкин, Z. phys. Chem., 160, 116, 1932.
. Bronsted a, N. Kane, J. Amer. Chem. Soc., 53, 3624, 1941.

12. С. И. Скляренко и Б. А. Сахаров, Ж. физ. химии, **21**, 97, 19
13. З. А. Иофа и З. Б. Печковская, Докл. АН СССР, **59**, 265, 19
14. А. И. Гаев и О. А. Есин, Электролиз цинка, ОНТИ, Свердловск, 19 гл. 2, стр. 63.
15. W. M. Latimer, The Oxydation States of the Elements and their Potent in Aqueous Solutionsm, New York, 1932.
16. С. Глесстон, Электрохимия растворов, Химтеоретиздат, 1936, стр. 4 Глесстон и Хиклинг, Успехи химии, **10**, 308, 1941.
17. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, стр. 329, 815, Госхимиздат, 1952.
18. В. Г. Хомяков, В. П. Машовец, Л. Л. Кузьмин, Техноло электрохимических производств, Госхимиздат, 1949, стр. 405.
19. Сборник «Теория и практика электролитического хромирования», Изд-во АН СС 1957.
20. С. С. Савельев и А. И. Левин, Ж. прикл. химии, **32**, 138, 1959.

ON THE MECHANISM OF FORMATION OF POLYCHROMATE SOLUTIONS DUR ELECTROLYSIS OF SODIUM DICHROMATE IN A DIAPHRAGMED BATH

***A. I. Levin* and *S. S. Savel'ev* (*Sverdlovsk*)**

Summary

Cathodic and anodic processes have been examined on the electrolysis of sodi dichromate in a diaphragmed bath. The cathodic processes on a moving amalgam electr have been shown to be similar in many respects to reactions taking place in a merc bath for producing chlorine and alkalis. On a lead dioxide anode polychromate soluti enriched in free polychromium acids have been shown to form. This process is facilita by the separation and rapid withdrawal of the cathodic and anodic reaction produ

Formation of isopolychromium acids on the anode is a secondary process taking pl in acid medium as a result of the polymerization of chromate anions.

It is possible to obtain cathodic chromium deposits from polychromate baths thick layers and with better properties than from ordinary baths.

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ СОСТАВ — СВОЙСТВО МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ

Е. А. Кузьмин

Построение диаграмм состав — свойство представляет наиболее суще-
енную задачу физико-химического анализа. В настоящей статье предла-
тся новый способ построения прямоугольных диаграмм, устанавливаю-
зависимость свойств сплава от состава в многокомпонентных равно-
ых системах состав — свойство.

Диаграммы четверной системы. Обычно диаграммы
ерчиваются по точкам, отвечающим процентному составу компонентов
войству сплава, определяемому опытным путем.

Положим, что состав системы, составленный из четырех компонентов,
нят за 100% и представляет собой квадрат *ABCD* (рис. 1), каждая сто-
а которого разделена на 100 частей. Кон-
трацию компонентов обозначим буквами: *a*,
, *d*; концентрация каждого компонента в
м квадрате изобразится площадью прямо-
льника в определенном положении от каж-
сторона квадрата.

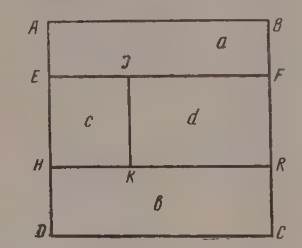


Рис. 1. Расположение площадей прямоугольников, определяющих содержание компонентов сплавов, в четырех компонентных диаграммах

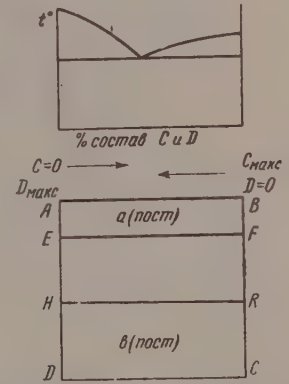


Рис. 2. Схема изменения процентного содержания компонентов сплава *C* и *D*, в разрезе диаграммы четверной системы

Площади прямоугольников пропорциональны концентрациям каждого
ипонента системы. Компоненту *A* соответствует положение площади пря-
угольника *ABFE*, где *EF* параллельна *AB*; количество компонента *A*
роцентах откладывается всегда от точки *B* по линии *BC* и выражается
ной линии *BF*. Концентрация компонента *B* выражается площадью
моугольника *HRCD*. Линия *HR* проводится параллельно *DC*, как
ля компонента *A*, только с противоположной стороны. Процентное со-
ржание компонента *B* изображается линией *DH*. Площадь *EFRH* де-
тся пропорционально между компонентами *C* и *D* вертикальной линией
. Прямоугольник *EIKH* отвечает компоненту *C* и прямоугольник
RK отвечает компоненту *D*. Зная положение линии *EF* и *HR*, линию
проводят по процентному содержанию *A* и *B* параллельно *AD* на рас-

стоянии от линии AD, равном EI. Таким образом линия IK, проведен[…] вышеописанным способом, отвечает одному определенному составу, т. […] точки I и K определяют состав.

При постоянных значениях компонентов A и B изменению компонен[…] C и D соответствует движение точки I по линии EF от нуля до максима[…]

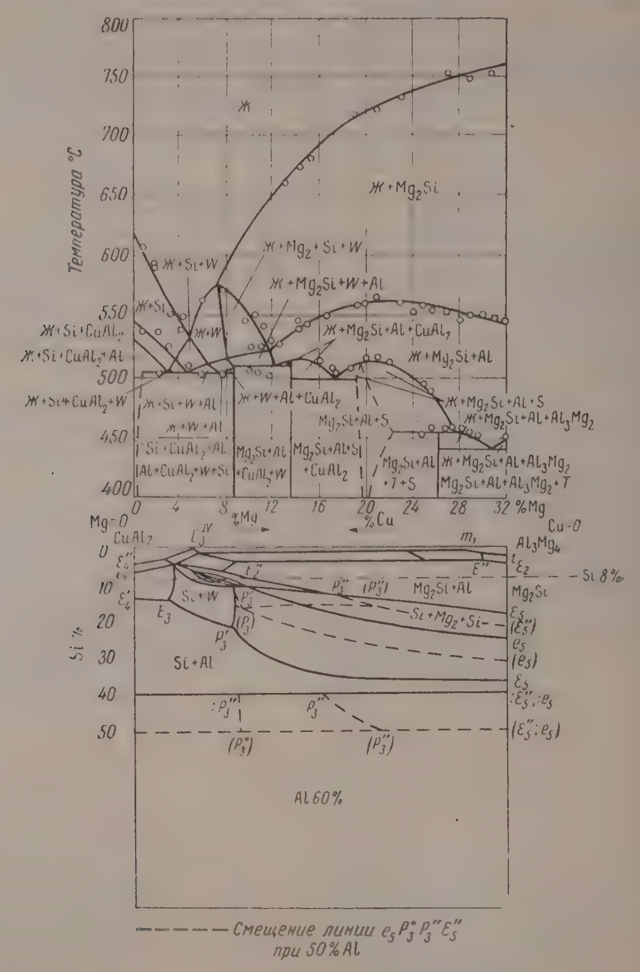


Рис. 3. Совмещение линейного разреза диаграммы 8% Si; 60% Al из плоскостного сечения тетраэдра сплава Al — Cu — Mg — Si с четверным разрезом в прямоугольной диаграмме

ного содержания компонента C и дает разрез четверной диагра[…] мы состав — свойство (рис. 2).

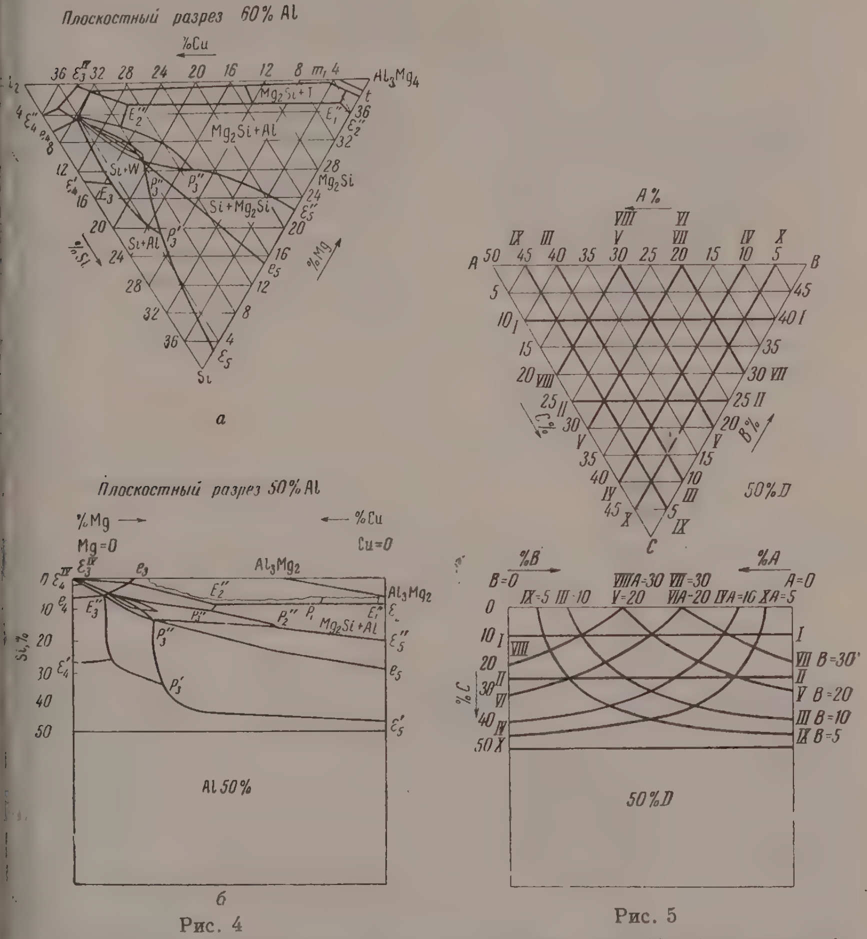
Если концентрация компонента B постоянна, то изменение содержан[…] компонента A будет происходить вдоль перемещения линии EF до совп[…] дения ее с линиями AB и HR (a максимальна), при изменении концентр[…] ции компонента D от нуля до максимума.

Перемещение точки I от E до F будет соответствовать разрезу тетраэд[…] при одном постоянном компоненте. При таком исследовании для вс[…] постоянных значений компонента B от нуля до 100% определение четве[…] ной системы будет полным.

Если концентрация компонента *B* равна нулю, то система становится ехкомпонентной.

На рис. 3 и 4 приведены диаграммы плоскостного разреза по тетраэдру я сплава Al — Cu — Mg — Si, содержащего 60% Al и 8%Si [1], и перероена на прямоугольную диаграмму.

Диаграммы, построенные одним из способов, могут быть перестроены другой.



а

б

Рис. 4

Рис. 5

с. 4. *а* — Плоскостный разрез диаграммы тетраэдра при 60% Al сплава Al — —Mg—Si; *б* — Плоскостный разрез прямоугольной диаграммы при 50% Al сплава Al — Cu — Mg — Si

с. 5. Сравнение линий в сетках постоянного содержания компонентов сплава на диаграмме в треугольнике и диаграмме в прямоугольнике

В прямоугольной четверной диаграмме пунктирными линиями показаны изменение положения точек и линий при смещении сечения 60% Al сечение 50% Al, которое на диаграмме дополняется изменениями, и ложения точки *K*, показанного точками и пунктирными линиями ис. 3).

На рис. 5 даны сетки линий для определения процентного состава в еугольной и прямоугольной диаграммах. Положение горизонтальных

линий не изменяется. Наклонные линии на треугольной диаграмме, соответствующие постоянному значению концентрации одного компонента, при переходе к прямоугольной должны давать для компонента площади постоянной величины, что выполняется при условии $F=xy$ (F — величина площади прямоугольника, x и y — его стороны) или $y=F/x$ — уравнение гиперболы.

В прямоугольной диаграмме сетка для определения процентного состава компонентов в точке состоит из горизонтальных линий и гипербол.

При нанесении сетки в логарифмических шкалах имеется возможность от сетки гипербол перейти на сетку из прямых линий (рис. 6).

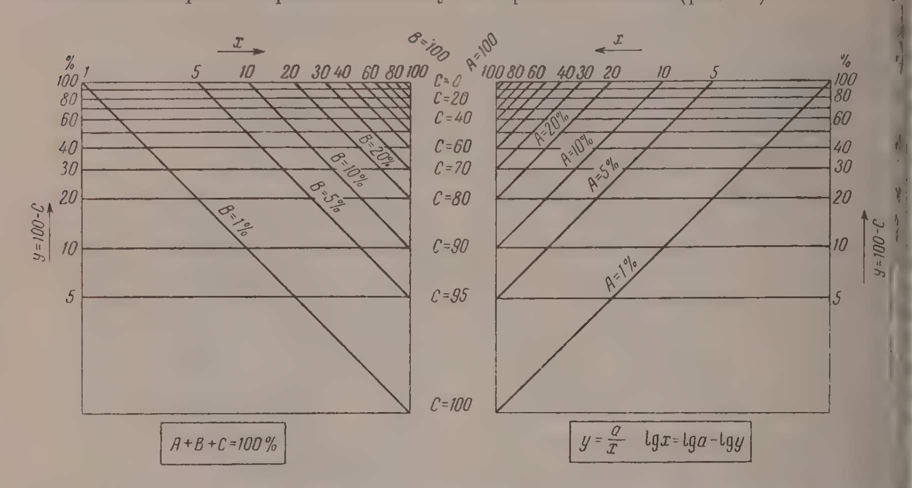


Рис. 6. Логарифмическая сетка для определения содержания трех компонентов сплава ABC на основании условий диаграммы в прямоугольнике: $A+B+C=100\%$, $y=a/x$, $\lg x=\lg a-\lg y$

Для гипербол двух семейств, содержащих постоянную концентрацию компонентов A и B, на диаграмме представлены два квадрата, между которыми помещена шкала содержания компонента C в процентах. На их крайних вертикальных линиях в логарифмической зависимости нанесена концентрация двух компонентов $a+b$ или $d=100-C$. Содержание компонента C в логарифмической зависимости соответствует площадь расположенная выше обозначенной горизонтальной линии. По верхним горизонтальным линиям нанесены шкалы в логарифмической зависимости от концентрации компонента B в левом квадрате и от концентрации компонента A в правом квадрате, т. е. в том месте диаграммы, где концентрация компонента C равна нулю (на основании анаморфозы декартова абака [21]).

В левом квадрате проведены наклонные линии постоянных концентраций компонента B от соответствующих точек на линии, где концентрация компонента C равна нулю (сумма концентраций компонентов $a+b=100$), до линии, где концентрация компонента A равна нулю (сумма концентраций $B+c=100$). Такие же наклонные линии, указывающие концентрацию компонента A, изображены в правом квадрате

В связи с начальной кристаллизацией в сплавах и расположением чистых компонентов в углах треугольника, точки для построения диаграмм берутся на линиях, исходящих из вершин углов. Эти линии из треугольной диаграммы переведены на прямоугольные (рис. 7).

Линии, исходящие из вершины нижнего угла треугольника, в прямоугольной диаграмме выражаются прямыми параллельными линиями удобными для построения диаграмм состав — свойство многокомпонентных систем. Соответствующие этим параллельным линиям исследованны

плавы с преобладанием в составе одного компонента могут перемещаться а диаграмме, занимая место другого компонента, или быть перенесены в иаграмму треугольника, и тогда снова могут быть проведены исследования другого сплава (в составе преобладает другой компонент) на параллельных линиях в том же положении диаграммы.

Диаграмма системы из пяти компонентов. иаграмма системы из пяти компонентов представляет квадрат, площадь оторого образовывается этими пятью компонентами и равна 100%.

Если обозначим концентрацию омпонентов через буквы a, b, c, d и то каждому входящему в состав омпоненту будет отвечать площадь рямоугольника, пропорциональная о количеству, с положением прямоугольников в определенных местах, ак в четверной диаграмме.

Концентрация пятого компонента будет соответствовать площади рямоугольника $ILMK$, которая остается после нанесения прямоугольников: компонентов A, B, C и D рис. 8). Из рисунка видно, что каждое асположение прямоугольника $ILMK$ квадрате $ABCD$ отвечает только дному составу.

Положение прямоугольника может быть определено двумя точками и M (минимальное число точек для пределения состава данной смеси), о иногда диаграмма получается наглядное, если состав этой смеси задать точками L и K.

На рис. 9 показана пятикомпонентная диаграмма кристаллизации олей из морской воды. Здесь виден од изменения концентраций и кристаллизации солей.

Диаграмма, где приведены кривые изменения концентраций солей молекулах на 1000 молекул воды ри ее испарении (данные Вант-Гоффа) пересчете на проценты, составлена а основании табл. 1—2.

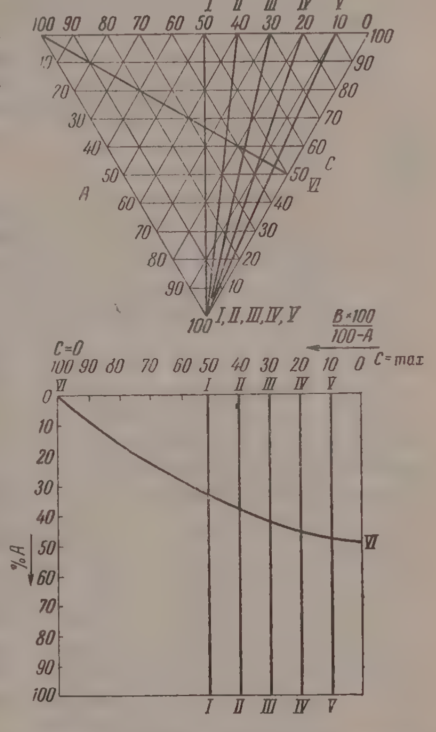


Рис. 7. Сравнение линий содержания компонентов сплава, расположенных в углах диаграммы треугольника с перенесенными линиями на диаграмму в прямоугольнике

Прямоугольники, определяющие количества компонентов в диаграммах, оказанные на рис. 10, могут иметь и другое расположение в зависимости т требующихся задач. Такое расположение прямоугольников (рис. 10) прощает построение диаграмм для изменяющихся концентраций a, c e при постоянных содержаниях компонентов b и d, так как соотношение омпонентов a, c и e выражается диаграммой для трех компонентов в отельном прямоугольнике $AFMH$.

С увеличением числа компонентов площадь $ILMK$ диаграммы прололжает делиться, т. е. увеличивается число определяющих точек. Так для еми компонентов в диаграмме, минимальное число точек для определения остава равно трем точкам I, M и P (рис. 11).

С увеличением числа компонентов число точек, определяющих величину и расположение прямоугольников, увеличивается. Уменьшить число пределяющих точек можно построением проекционно-объемных диаграмм.

Таблица 1

Обозначение точек	$MgCl_2$		Na_2Cl_2		K_2Cl_2		$MgSO_4$		Твердые фазы	Примечание
	М	%	*М*	%	*М*	%	*М*	%		
α	0,6	0,059	4,2	0,414	0,1	0,010	0,4	0,04	—	Натуральная морская вода
β	7,4	0,70	47,0	4,44	1,0	0,094	0,6	0,34	NaCl	Момент насыщения
γ	40,7	3,77	12,0	1,11	5,8	0,54	20,0	1,35	$NaCl+MgSO_4\cdot7H_2O$+эпсомит	Момент насыщения

Таблица 2

Обозначение точек	Na_2Cl_2		K_2Cl_2		$MgCl_2$		$MgSO_4$		Твердые фазы (кроме NaCl)
	М	%	*М*	%	*М*	%	*М*	%	
W	9	0,83	7,5	0,7	45	4,17	19,5	1,80	Леонит, каинит $MgSO_4\cdot7H_2O$
X	3,5	0,32	4	0,37	65,5	6,00	13	1,2	$MgSO_4\cdot6H_2O$ каинит $MgSO_4\cdot7H_2O$
Y	1,5	0,14	2	0,18	77	7,06	10	0,91	$MgSO_4\cdot6H_2O$ каинит, кирезит
R	1	0,09	1	0,09	85,5	7,81	8	0,73	Карналит, колнит, кизерит
Z	1	0.09	0,5	0,04	100	9,43	5	0,42	Карналит $MgCl_2\cdot6H_2O$ кизерит

П р о е к ц и о н н о - о б ъ е м н ы е д и а г р а м м ы. Объемные диаграммы строятся по тому же принципу, что и прямоугольные. Объем куба представляет стопроцентный состав из суммы входящих в сплав компонентов. Ребра куба разделены на 100 делений. У каждой грани располагаются прямоугольные параллелепипеды соответственно каждому компоненту. Рассмотрим диаграмму системы из семи компонентов (рис. 12). Сумма концентраций семи компонентов равна 100% объема всего куба. Концентрация компонента *A* соответствует параллелепипеду, объем которого равен количеству входящего в смесь компонента. Переменной величиной параллелепипеда является величина *AB*. Если линия AB_1 разделена на 100 делений, то *AB* изображает концентрацию компонента *A* в процентах. Компоненту *B* соответствует параллелепипед на другой стороне куба.

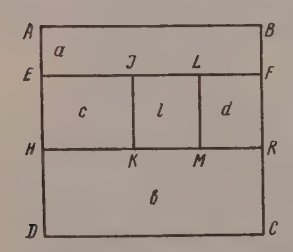


Рис. 8. Расположение площадей прямоугольников, определяющих содержание компонентов сплава в диаграммах для пяти компонентов

Переменной величиной при получении объема, отвечающего компоненту *B*, является линия *CD*. Параллелепипед, расположенный у передней грани куба, по объему пропорционален концентрации компонента *C* и располагается между параллелепипедами компонентов *A* и *B*, постоянной величиной которого остается *BF*, остальные два параметра остаются переменными. Поэтому процентный состав компонента *B*, равный объему параллелепипеда, находится перемножением величины линии *BD*/10 на BB_2/10.

Так как каждое ребро представляет из себя линию, разделенную на 100 единиц, то в переводе на проценты $\sqrt{100} = 10$ и, следовательно, каждое деление на ребре при вычислении по площади BEE_3B_2 равно 1/10. Точка, изображающая концентрацию компонента *D*, займет такое же положение, как и компонента C, только его параллелепипед располагается у задней грани куба. Процентное содержание компонента *D* вычисляется так же, как и компонента *C*. Точка, изображающая концентрацию компонента *E*, займет другое положение, его параллелепипед расположится

верхней части оставшегося объема куба. Концентрация компонента F ыражена параллелепипедом в нижней части куба, а параллелепипед в ередине куба соответствует концентрации компонента H. Компоненты E, ⁷ и H вычисляются по объему. Так как каждое ребро представляет 100 еди-

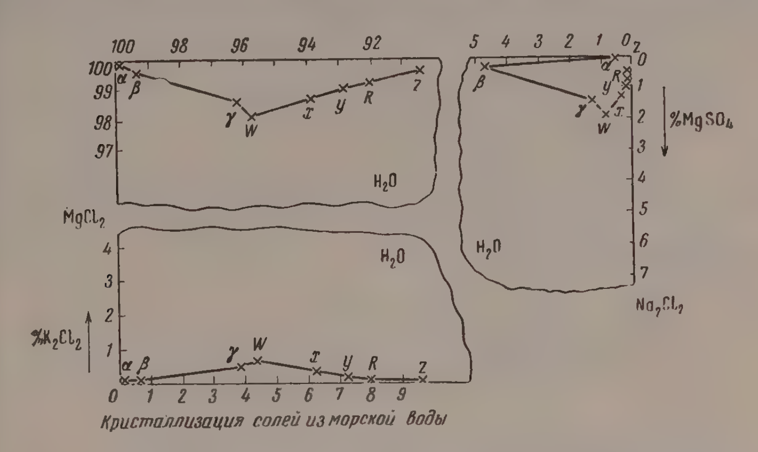


Рис. 9. Пятикомпонентная диаграмма кристаллизации солей из морской воды

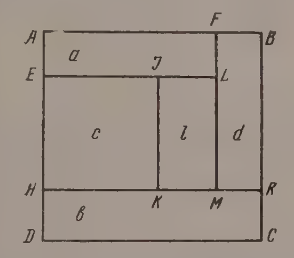


Рис. 10. Расположение прямоугольников, определяющих содержание компонентов сплава в пятикомпонентной диаграмме при двух постоянных компонентах

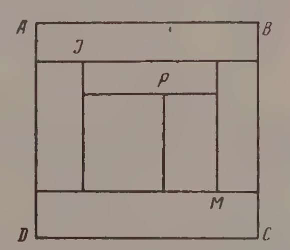


Рис. 11. Расположение прямоугольников, определяющих содержание компонентов сплава в семикомпонентной диаграмме

иц, то в процентах это составляет $\sqrt[3]{100} = 4{,}6416$, и, следовательно, аждое деление на ребре равно 4,6416/100. Отсюда объем, отвечающий процентному составу компонента E, равен

$$E = \frac{4{,}6416\,(EE_1)}{100} \cdot \frac{4{,}6416\,(EE_3)}{100} \cdot \frac{4{,}6416\,(EM_1)}{100} = \frac{(EE_1)\,(EE_3)\,(EM_1)}{10\,000}.$$

ак же ведется подсчет процентного состава компонентов F и H. Данные бъемные диаграммы изображаются тремя проекциями. На рис. 13 представлены проекции объемной диаграммы параллелепипедов.

Размещение параллелепипедов может быть определено проекциями очек M и O, находящимися на одной диагонали в вершинах среднего араллелепипеда, который соприкасается этими точками с параллелепипедами, находящимися у поверхностных граней общего объема куба (по ринятому размещению параллелепипедов). Определение границы параллелепипеда, соответствующего по объему концентрации компонента A, нахо-

дится по точке M проведением параллельной плоскости к грани куба че рез все сечение. Эта граница на проекции *1* и *2* выразится вертикально линией, проходящей через точку M.

Определение границ параллелепипеда, соответствующего концентраци компонента B, C, D, E, F и H, производится аналогичным способом путе проведения параллельных плоскостей к граням куба через соответствую щие точки.

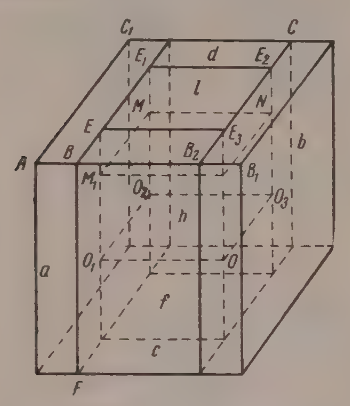


Рис. 12. Расположение параллелепипедов в объемной семикомпонентной диаграмме для определения содержания компонентов сплава

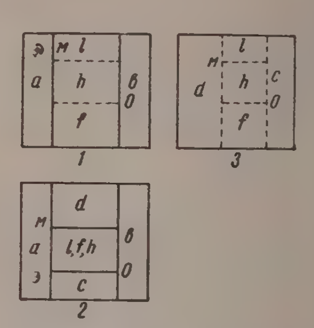


Рис. 13. Расположение параллелепипедов для определения содержания семи компонентов сплава в трехпроекционной диаграмме

При изменении концентрации компонентов, соответственно изменятс объемы параллелепипедов, что вызовет перемещение точек M и O на плос костях проекций. Эти перемещения будут выражены кривыми линиями то чек M и O.

В объемных диаграммах семь компонентов определяются двумя точ ками в каждой проекции, а для определения в плоскостных прямоугол ных диаграммах семи компонентов требуются три точки.

Представленное расположение параллелепипедов (рис. 12), определяю щих концентрации компонентов в системах, могут быть и другими в зави симости от разрешаемых вопросов. Такое расположение удовлетворяе при исследовании систем с постоянным содержанием компонентов A B, при котором проекции точек в проекциях *1* и *2* (рис. 13) не изменяютс (или отмечаются постоянными точками), а проекция *3* изменяется, ка прямоугольная плоскостная диаграмма для пяти компонентов: C, D, E F и H.

Для получения объемных диаграмм состава с числом компонентов бо лее семи производится деление места компонента H семикомпонентно диаграммы на параллелепипеды в соответствии с числом компонентов, увеличением также и числа точек, определяющих расположение и объемі параллелепипедов.

При исследовании требующихся областей в сложных многокомпонент ных системах состав — свойство должны быть взяты разрезы, показываю щие зависимость на проекциях с меньшим числом компонентов и выделе нием в них зависимости на диаграммах от изменения трех и двух компо нентов.

Выводы

В данном описании диаграмм зависимость состав — свойство много компонентных равновесных систем изображается расположением опре деляющих точек в прямоугольнике. Расположением точек определяетс

эличина и размещение прямоугольников, которые соответствуют числу эмпонентов, входящих в состав смеси. С увеличением числа компонентов зеличивается число определяющих точек, нужных для определения плоадей прямоугольников, выражающих число компонентов.

Диаграммы в сечениях из трех компонентов могут быть перестроены а изображение в треугольнике.

Уменьшение числа точек, определяющих зависимость состав — свой:во, показано проекционно-объемными диаграммами. По построению бъемно-проекционные диаграммы аналогичны прямоугольным диаграмам на плоскости.

В сечениях диаграммы состав — свойство многокомпонентных равноэсных систем, в основном, изображаются распространенным способом остроения диаграмм для двух компонентов.

Поступила
15.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

Д. А. Петров, Вопросы теории сплавов алюминия 1951.
Н. А. Глаголев, Справочник по номографии, 1937.

PLOTTING OF COMPOSITION — PROPERTY DIAGRAMS OF MULTICOMPONENT EQUILIBRIUM SYSTEMS

E. A. Kuz'min (Moscow)

Summary

In the present method of plotting the diagrams the composition — property relaonship of multicomponent equilibrium systems is given by placing the determining points a a triangle. The position of the points is determined by the size and distribution of the ectangles corresponding to the number of components comprising the mixture.

Diagrams in tri-component sections may be transformed to triangular depiction.

A decrease in the number of points determining the composition — property funcion has been demonstrated by space - projection diagrams. The plotting of the latter s analogous to rectangular diagrams on a plane.

In sections composition — property diagrams are generally depicted by the commonly used method of two-component plotting.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 1

КИНЕТИКА ПРИЛИПАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ К ПУЗЫРЬКАМ ПРИ ФЛОТАЦИИ

I. ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ ДВИЖУЩЕГОСЯ ПУЗЫРЬКА

Б. В. Дерягин, С. С. Духин и В. А. Лисиченко

В тех случаях, когда можно пренебречь движением пузырьков и окружающих минеральных частиц относительно жидкой среды, электрические поля тех и других локализованы, как известно, в пределах соответствующих двойных слоев. При этом, как следует из современной теории коагуляции и гетерокоагуляции [1], взаимодействие между каким-либо пузырьком и частицей может возникнуть только при сближении их поверхностей на расстояния порядка суммы толщин соответствующих ионных атмосфер, т. е. расстояния, в тысячи раз меньшие размеров пузырька. В этом случае двойные слои и их заряды могут проявить свое действие только на вторую стадию флотационного акта [2] — стадию прилипания, а не на первую, заканчивающуюся соприкосновением ионных атмосфер.

Положение, однако, изменяется, если учесть движение пузырька относительно окружающей среды. В данной работе показывается, что движение пузырька практически всегда приводит к возникновению* электрического поля, выходящего далеко за пределы ионной атмосферы. На существование таких сил, сравнительно большого радиуса действия, по-видимому, указывают исследования В. А. Лисиченко и его сотрудников [4].

Механизм возникновения электрического поля вблизи подвижной поверхности раздела, покрытой слоем адсорбированных ионов, выясняется при рассмотрении соотношений непрерывности для потоков ионов у поверхности.

Пусть Γ^+ и Γ^- — адсорбции в *г-моль/см*^{2} положительных и отрицательных ионов в поверхностном слое, v_t характеризует распределение скоростей вдоль поверхности. Движение поверхности сопровождается конвективным переносом положительных и отрицательных ионов. Плотности таких конвективных потоков ионов соответственно равны $\Gamma^+ v_t$ и $\Gamma^- v_t$. Нетрудно убедиться, что поверхностные дивергенции этих потоков отличны от нуля. Между тем в стационарных условиях поверхностные плотности ионов должны сохраняться. Разница в поступлении и потере ионов двойного слоя в каждом участке поверхности, имеющая место за счет конвективного поверхностного тока, должна компенсироваться соответствующей нормальной составляющей объемного потока ионов, выступающей в данном случае в роли источника или стока ионов для поверхностного конвективного потока ионов,

$$\mathrm{div}_s\, \Gamma^+ v_t = j_n^+; \qquad (1)$$

$$\mathrm{div}_s\, \Gamma^- v_t = j_n^-. \qquad (2)$$

---

* Впервые возникновение электрического поля при движении жидкой поверхности раздела рассматривалось А. Н. Фрумкиным и В. Г. Левичем [3] для случая ртутной капли, падающей в растворе электролита. При этом приходилось учитывать адсорбцию лишь одного сорта ионов, так что оказалось возможным учитывать только миграцию ионов в электрическом поле, пренебрегая диффузией. В рассматриваемом явлении необходимо учитывать адсорбцию ионов двух сортов, при этом различие коэффициентов диффузии ионов выступает в роли основного фактора, определяющего величину и направление возникающего электрического поля.

Нормальные составляющие потоков ионов j_n^+ и j_n^- обусловлены миг-циеи ионов в электрическом поле и их диффузией, так что, расписы- подробно правые части в (1) и (2), получим

$$\left(-D^+\frac{\partial c^+}{\partial r}+\frac{F}{RT}D^+z^+c^+E_r\right)_a=\mathrm{div}_s\,(\Gamma^+v_t), \tag{3}$$

$$\left(-D^-\frac{\partial c^-}{\partial r}-\frac{F}{RT}D^-z^-c^-E_r\right)_a=\mathrm{div}_s\,(\Gamma^-v_t), \tag{4}$$

E_r— радиальная компонента напряженности электрического поля; - число Фарадея; T — абсолютная температура, R — газовая постоянная; и c^-, D^+ и D^-, z^+ и z^- — концентрации, выраженные в *г-моль/см*^{3}, ффициенты диффузии и электровалентности положительных и отрица-ьных ионов в бинарном электролите; a — радиус пузырька.

Уравнения непрерывности, определяющие распределения электричес-о поля и ионов в объеме бинарного электролита при прохождении ционарного тока, рассмотрены в [5]:

$$\mathbf{v}\,\mathrm{grad}\,c^+=D^+\Delta c^++\frac{F}{RT}D^+z^+\,\mathrm{div}\,(c^+\mathbf{E}): \tag{5}$$

$$\mathbf{v}\,\mathrm{grad}\,c^-=D^-\Delta c^-+\frac{F}{RT}D^-z^-\,\mathrm{div}\,(c^-\mathbf{E}), \tag{6}$$

E—напряженность электрического поля.

Основным фактором, облегчающим рассмотрение задачи, является пред-вление об электронейтральности раствора [5].

$$z^+c^+-z^-c^-=0. \tag{7}$$

В дальнейшем мы оценим отклонение раствора от электронейтраль-ти, характеризующееся зарядом некомпенсированных ионов $(z^+c^+-z^-c^-)e$ - заряд электрона) и установим, что это отклонение относительно ло

$$(z^+c^+-z^-c^-)/z^+c^+\ll 1. \tag{8}$$

ловие электронейтральности, аналогичное (7), должно иметь место и поверхности

$$z^+\Gamma^+-z^-\Gamma^-=0. \tag{9}$$

юльзуя (7) и (9), удобно ввести объемную молярную концентрацию поверхностную молярную концентрацию Г:

$$c=\frac{c^+}{z^-}=\frac{c^-}{z^+},\quad \Gamma=\frac{\Gamma^+}{z^-}=\frac{\Gamma^-}{z^+}.$$

ключая из (3) и (4) c^+ и c^- при помощи (7) и принимая условие (9), учим распределение нормальной составляющей электрического поля поверхностью капли:

$$E_r\,(a,\ \theta)=\frac{RT}{F}\,\frac{D^+-D^-}{D^+D^-}\,\frac{\mathrm{div}_s\,(\Gamma\,v_t)}{(z^++z^-)\,c} \tag{10}$$

,но так же, исключая E_r из (3) и (4) и используя (7) и (9), легко учить граничное условие для определения $c\,(r,\ \theta)$:

$$\frac{\partial c}{\partial r}\,(a,\ \theta)=\frac{\mathrm{div}_s\,(\Gamma v_t)}{D_{\text{эфф}}}, \tag{11}$$

$$D_{\text{эфф}}=\frac{D^+D^-(z^++z^-)}{z^+D^++z^-D^-}.$$

В [5] показано, что при условии (7) из (5) и (6) сразу же следует внение конвективной диффузии, позволяющее определить распределе-

ние молярной концентрации, независимо от электрического поля,

$$D_{эфф}\Delta c = \mathbf{v}\,\mathrm{grad}\,c. \quad ($$

Второе уравнение, следующее из (5) и (6) при условии (7), после ин-грирования дает [5] соотношение, связывающее напряженность элект-ческого поля, градиент концентрации и вектор плотности полного т

$$\frac{F}{RT}(z^+D^+ + z^-D^-)c\mathbf{E} + (D^+ - D^-)\,\mathrm{grad}\,c = \frac{\mathbf{i}}{Fz^+z^-}. \quad ($$

Используя (1) и (2), убедимся, что при полной электронейтральности верхности пузыря (9), нормальная составляющая плотности полного ка у поверхности равна нулю

$$i_n = i_n^+ - i_n^- = z^+ej_n^+ - z^-ej_n^- = \mathrm{div}_s(z^+\Gamma^+ - z^-\Gamma^-) = 0. \quad ($$

Чтобы убедиться, что в рассматриваемом случае плотность полного т повсюду равна нулю, преобразуем (13) к виду

$$\mathbf{i} = c\,\mathrm{grad}\,\psi, \quad ($$

где

$$\psi = Fz^+z^-\left[\frac{F}{RT}(z^+D^+ + z^-D^-)\varphi + (D^+ - D^-)\ln c\right].$$

Выразим через ψ уравнение непрерывности для полного тока $\mathrm{div}\,\mathbf{i} =$ и граничное условие, легко получаемое из (14) и (15), если учесть, $c(a, \theta) \neq 0$, а также граничное условие на бесконечности $\mathbf{i}|_{r\to\infty} = 0$:

$$\mathrm{div}\,[c(r, \theta)\,\mathrm{grad}\,\psi(r, \theta)] = 0, \quad \frac{\partial\psi}{\partial r}(a, \theta) = 0, \ \psi|_{r\to\infty} = \mathrm{const}.$$

То, что сформулированная таким образом задача имеет только тривиа ное решение

$$\psi(r, \theta) = \mathrm{const}, \quad ($$

можно показать, например, методом тепловых аналогий. Аналогичн тепловая задача:

$$\mathrm{div}\,[\lambda(r, \theta)\,\mathrm{grad}\,T(r, \theta)] = 0, \ \frac{\partial T}{\partial r}(a, \theta) = 0, \ T|_{r\to\infty} = T_\infty,$$

где $T(r, \theta)$ — температурное поле; $\lambda(r, \theta) \equiv c(r,\theta)$ — изменяющийся точки к точке коэффициент теплопроводности, формулируется следующ образом. Требуется найти стационарное тепловое поле в среде, в котор отсутствуют объемные источники тепла и температура на бесконечнос постоянна после внесения сферы, являющейся идеальным теплоизолят ром. Так как ни в самой среде, ни на бесконечности те ловых источников нет, ясно, что потоки тепла в такой системе отсут вуют, $T(r, \theta) = T_\infty$, откуда следует (16), так что окончательно получ

$$\mathbf{i}(r, \theta) = 0. \quad ($$

В важном частном случае, когда выполняется условие

$$c(r, \theta) - c_0 \ll c_0, \quad (1$$

где $c_0 = c|_{r\to\infty}$, сформулированная выше задача совпадает с внешней за чей Неймана для сферы:

$$\Delta\psi = 0, \frac{\partial\psi}{\partial r}(a, \theta) = 0, \ \psi|_{r\to\infty} = \mathrm{const},$$

для которой общеизвестно доказательство теоремы единственности [6 требующей, чтобы выполнялось (16).

Учитывая (17), преобразуем (13) к виду

$$\mathbf{E} = \frac{RT}{F}\frac{D^+ - D^-}{z^+D^+ + z^-D^-}\frac{\text{grad}\, c}{c}. \tag{19}$$

При условии (18), (19) еще более упрощается

$$\mathbf{E} = \frac{RT}{F}\frac{D^+ - D^-}{z^+D^+ + z^-D^-}\frac{\text{grad}\, c}{c_0}. \tag{19}$$

аспределение скоростей вдоль поверхности пузырька как при $\mathrm{Re} < 1$, ак и при умеренных размерах [7] пузырька, когда $50 < \mathrm{Re} < 800$ и теение почти потенциально, имеет вид

$$v_t = v_0 \sin\theta. \tag{20}$$

одставляя (20) в (10), получим

$$E_r\ (a,\ \theta) = \frac{RT}{F}\frac{(D^+ - D^-)}{D^+D^-}\frac{v_0\, \text{div}_s\, (\Gamma \sin\theta)}{c}. \tag{21}$$

Рассмотрим теперь процедуру определения электрического поля в ъеме раствора. Основная трудность здесь заключается в необходимос- решения уравнения конвективной диффузии совместно с граничным ловием (11) и граничным условиям на бесконечности $c\,|_{r\to\infty} = c_0$, после го определение электрического поля осуществляется путем дифференрования согласно (19). Аналогичная задача, но с существенно иным более простым, чем (11), граничным условием, решалась В. Г. Левичем, учавшим диффузионный поток электронейтральных молекул на поверхсть движущейся капли или пузыря [7]. Составим безразмерные кририи: диффузионное число Прандтля

$$Pr_D = \frac{\nu}{D},$$

це ν — кинематическая вязкость воды, и критерий, дающий порядок личины отношения конвективного потока к диффузионному

$$Pe = \frac{ua}{D_{\text{эфф}}} = Pr_D\, \mathrm{Re}. \tag{22}$$

Поскольку $Pr_D \sim 10^3$, уже при $\mathrm{Re} > 10^{-2}$, Pe оказывается существен- больше единицы. Вследствие этого при $\mathrm{Re} > 10^{-2}$ формируется пограичный диффузионный слой, толщина которого δ, согласно В. Г. Левичу, ожет быть оценена по формуле

$$\delta \sim \frac{a}{Pe^{1/2}}.$$

Градиент концентрации отличен от нуля практически только в прелах диффузионного слоя. Это означает, согласно (19), что и электриское поле пузырька локализовано в пограничном диффузионном слое. ешение сформулированной выше задачи методами, разработанными в еории пограничного слоя, позволило бы точнее определить толщину иффузионного слоя и становить закон изменения концентрации в пределах диффузионного слоя. Не решая этой задачи, можно, используя бщие сведения из теории пограничного диффузионного слоя, указать а основные особенности распределения концентрации в его пределах.

Покажем, что значение нормальной составляющей электрического поля, звестное в нашем случае на граничной поверхности (11), сохраняется ри удалении от поверхности в основной толще диффузионного слоя лишь вблизи внешней границы диффузионного слоя, быстро убывая, тремится к нулю.

Рассмотрим выражение для E_r, составленное при помощи (19), учи тывая, что еще раньше мы ограничили рассмотрение условием (18), и которого следует

$$E_r(r, \theta) \approx E(a, \theta) \frac{\text{grad}_r\, c\,(r, \theta)}{\text{grad}_r\, c\,(a, \theta)} = E(a, \theta) \frac{\frac{\partial c}{\partial r}(r, \theta)}{\frac{\partial c}{\partial r}(a, \theta)}. \qquad (2$$

Так как $\frac{\partial c}{\partial r}(r, \theta) \approx \frac{\partial c}{\partial r}(a, \theta)$ в основной толще диффузионного слоя и лиш вблизи его внешней границы, быстро убывая, стремится к нулю, аналогичн $E_r(r, \theta) \approx E_r(a, \theta)$ в основной толще диффузионного слоя.

Отношение $\text{grad}_\theta\, c/\text{grad}_r\, c$ много меньше единицы

$$\frac{1}{a}\frac{\partial c}{\partial \theta} \Big/ \frac{\partial c}{\partial r} \sim \delta/a \sim Pe^{-1/2}.$$

Но согласно (19), это означает, что тангенциальная составляющая эле трического поля при $Pe \gg 1$ пренебрежимо мала, по сравнению с нор мальной,

$$\frac{E_\theta}{E_r} \sim \frac{\text{grad}_\theta\, c}{\text{grad}_r\, c} \sim Pe^{-1/2}. \qquad (2$$

Оценим отклонение от электронейтральности в объеме электролита на поверхности пузырька. Отклонение от электронейтральности, характ ризуемое величиной $z^+c^+ - z^-c^-$, нетрудно оценить при помощи уравн ния Пуассона

$$\text{div}\,\mathbf{E} = -\frac{4\pi}{\varepsilon}(z^+c^+ - z^-c^-)F, \qquad (2$$

откуда

$$z^+c^+ - z^-c^- = \frac{\varepsilon}{4\pi F}\text{div}\,\mathbf{E}. \qquad (2$$

Подставляя сюда значение $\mathbf{E}$ согласно (19), оценим получаемое выраж ние для основной толщи диффузионного слоя, прилежащей к поверхно ти пузыря

$$z^+c^+ - z^-c^- = \frac{\varepsilon}{4\pi}\frac{RT}{F^2}\frac{D^+ - D^-}{z^+D^+ + z^-D^-}\frac{1}{\delta^2} \sim \left[\frac{\Delta c}{c} - \left(\frac{\text{grad}\, c}{c}\right)^2\right],$$

где $\text{grad}\, c$ следует считать постоянным и равным c_0/δ, а Δc по этой пр чине следует положить равным нулю

$$z^+c^+ - z^-c^- \sim \lambda = \frac{\varepsilon RT}{4\pi F^2}\frac{D^+ - D^-}{z^+D^+ + z^-D^-}\frac{1}{\delta^2} \sim \frac{10^{-15}}{\delta^2}\ \textit{г-моль/л}. \qquad (2$$

Даже в случае крупных пузырьков, когда толщина диффузионного сло очень мала, $\delta \sim 10^{-4}$ *см*; $\lambda \sim 10^{-7}$ *г-моль/л*, т. е. условие (8) выполняет даже при малых концентрациях ионов.

Чтобы оценить отклонение от электронейтральности на поверхнос пузырька, выразим j_n^+ и j_n^- только через $\partial c^+/\partial r$ и $\partial c^-/\partial r$, для чего по ставим (19) в (3) и (4):

$$\text{div}_s(\Gamma^+ v_t) = j_n^+ = D_{\text{эфф}}\frac{\partial c^+}{\partial r}, \qquad (2$$

$$\text{div}_s(\Gamma^- v_t) = j_n^- = D_{\text{эфф}}\frac{\partial c^-}{\partial r}. \qquad (2$$

ножая (28) на z^+, (29) на z^- и вычитая оба уравнения, получим

$$\mathrm{div}_s\,[(z^+\Gamma^+ - z^-\Gamma^-)\,v_t] = D_{\text{эфф}}\frac{\partial}{\partial r}(z^+c^+ - z^-c^-). \qquad (30)$$

первом приближении, считая раствор электронейтральным (7), отсюда лучим (9). Если же учитывать отклонение от электронейтральности в ъеме (27), получим оценку отклонения от электронейтральности порхности, для чего оценим отношение, получаемое из (30) и (28),

$$\frac{\mathrm{div}_s\,[(z^+\Gamma^+ - z^-\Gamma^-)\,v_t]}{\mathrm{div}_s\,(\Gamma^+ v_t)} = \frac{\frac{\partial}{\partial r}(z^+c^+ - z^-c^-)}{\frac{\partial}{\partial r}(z^+c^+)},$$

куда аналогично следует

$$\frac{z^+\Gamma^+ - z^-\Gamma^-}{z^+\Gamma^+} \sim \frac{\lambda}{z^+c^+} \ll 1. \qquad (31)$$

Выведем теперь условие, при котором выполняется (18). Пусть Γ_0 — вновесная молекулярная адсорбция положительных ионов, соответзующая объемной молярной концентрации c_0, $\Delta\Gamma = \Gamma(\theta) - \Gamma_0$ — отклоние адсорбции от равновесной, $\Delta c = c(a, \theta) - c_0$.

При условии (18) имеем

$$\Delta\Gamma \ll \Gamma_0, \qquad (32)$$

ли считать, что отклонение от адсорбционного равновесия достаточно ло. Это позволяет представить (11), учтя (20), по порядку величины едующим образом

$$\frac{\Delta c}{\delta} \sim \frac{\Gamma_0 v_0}{D_{\text{эфф}}\,a},$$

куда нетрудно получить требуемое условие,

$$\frac{\Delta c}{c} \sim \left(\frac{v_0}{D_{\text{эфф}}\,a}\right)^{1/2}\frac{\Gamma_0}{c_0} \ll 1,$$

торое удобнее привести к виду

$$\frac{\Gamma_0}{c_0} \ll \left(\frac{D_{\text{эфф}}\,a}{v_0}\right)^{1/2}. \qquad (33)$$

ценивая правую часть, принимая $D_{\text{эфф}} \sim 10^{-5}$ *см²/сек.*; $a/v_0 \sim 10^{-3}$ *сек.*,* лучим

$$\frac{\Gamma_0}{c_0} \ll 10^{-4}\ \textit{сек.} \qquad (34)$$

При наличии торможения поверхностно-активным веществом, а также и $\mathrm{Re} \ll 1$, правая часть в (33) увеличивается, и это условие становит- еще менее жестким. Отношение Γ_0/c_0 почти постоянно при малых нцентрациях, когда Γ_0 далеко от насыщения, и значительно убывает и достаточно высоких значениях c_0, когда рост c_0 не сопровождается метным увеличением адсорбции, уже достигшей насыщения. При таких соких концентрациях условие (33) выполняется с достаточной точностью, -видимому, для всех коллоидных электролитов, образующих органикие ионы. При малых c_0, когда Γ_0 далеко от насыщения, условие

* Такой порядок величины для a/v_0 соответствует интервалу значений чисел йнольдса $1 < \mathrm{Re} < 800$ (0,2 *мм* $< a <$ 1 *мм*), если не учитывать влияния поверхнозо-активных веществ на v_0 и, следуя [8], принять $v_0 = \frac{1}{3}\frac{ga^2}{\nu}$ при $\mathrm{Re} < 1$ и $= \frac{1}{9}\frac{ga^2}{\nu}$ при $\mathrm{Re} > 50$.

(33) выполняется для коллоидных электролитов, характеризующихся не слишком высокой поверхностной активностью.

При условии (32), соблюдение которого обеспечивается при выполнении (33), формула для напряженности электрического поля у поверхности пузырька принимает следующий вид:

$$E_r(a, \theta) = \frac{2RT}{(z^+ + z^-)F} \frac{(D^+ - D^-)}{D^+ D^-} \frac{v_0}{a} \frac{\Gamma_0}{c_0} \cos\theta. \qquad (35)$$

Наряду с ионогенными поверхностно-активными веществами в растворе могут присутствовать неионогенные поверхностно-активные вещества, возможное влияние которых на электрическое поле следует обсудить. Неионогенные поверхностно-активные вещества в условиях конвективной диффузии распределяются вдоль поверхности пузырька неравномерно. Так как структура двойного электрического слоя изменяется в зависимости от адсорбции неионогенных веществ, изменение последней вдоль поверхности пузырька может повлиять на адсорбцию ионогенного электролита в различных участках поверхности по-разному. При $Re<1$, как показано в [7], относительное изменение адсорбции неионогенных веществ вдоль поверхности пузырька мало, так что условия адсорбции ионогенных веществ на различных участках поверхности пузырька в этом отношении почти одинаковы. Аналогичная ситуация возникает и при $50<Re<800$ для хорошо растворимых неионогенных веществ, удовлетворяющих условию, аналогичному (33),

$$\frac{\Gamma_0}{c_0} \ll \left(\frac{Da}{v_0}\right)^{1/2}, \qquad (36)$$

где Γ_0— равновесная адсорбция неионогенного вещества; c_0— его концентрация вдали от пузырька, D — его коэффициент диффузии. Это условие получается точно таким же образом, как и (33), так как стационарное распределение неионогенного вещества определяется таким же уравнением конвективной диффузии, как и (12), где следует изменить только коэффициент диффузии. Плохо растворимые поверхностно-активные вещества, не удовлетворяющие условию (34), при $Re \gg 1$ могут распределяться вдоль поверхности пузырька неравномерно, так что равновесная адсорбция ионогенного вещества Γ_0, входящая в формулу (34), в этих условиях является функцией угла θ. При достаточной нерастворимости поверхностно-активного вещества оно почти полностью сносится в кормовую часть поверхности пузырька. В этом случае неионогенное вещество тоже не оказывает заметного влияния на электрическое поле пузырька. Следовательно, только некоторые неионогенные вещества могут повлиять на степень равномерного покрытия пузырька при $Re \sim 10^2 - 10^3$ ионогенным веществом.

Оценим величину электрического поля в диффузионном пограничном слое по формуле (35), подставляя в нее ориентировочные значения параметров: $v_0/a \sim 10^3$, что соответствует интервалу значений $0{,}2$ *мм* $< a < 1$ *мм*, в котором это отношение изменяется незначительно, $\Gamma_0/c_0 \sim 10^{-5}$ *см* и, при условии $D^- \ll D^+$,

$$\frac{D^+ - D^-}{D^+ D^-} \sim \frac{1}{D^-} \sim 10^5 \text{см}^2/\text{сек}.,$$

$$E_r(a, 0) \sim E\cos\theta, \qquad (37)$$

где $E \sim 30$ V/*см*.

Если же принять $(D^+ - D^-)/D^+D^- \sim 10^6$ *сек/см*^{2}, учитывая значительные размеры ионов коллоидных электролитов, $\Gamma_0/c_0 \sim 10^{-4}$ *см*, получим

$$E \sim 3000 \text{ V/см}.$$

Таким образом рассмотренный в данной работе эффект обусловливает значительные электрические поля, могущие существенно повлиять на сближение минеральных частиц с движущимся пузырьком.

Выводы

В статье изложена теория нового эффекта в области электрокинети-ких явлений, который имеет место при растяжении или сжатии поверх-ти раздела и различии величин коэффициентов диффузии ионов. Для чая свободно всплывающего пузырька рассчитано электрическое поле, словленное этим эффектом, которое выходит за пределы ионной атмо-ры двойного электрического слоя и влияет на процесс сближения мине-ьной частицы и пузырька при флотации.

Кавказский институт
минерального сырья

Поступила
26.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

. В. Дерягин, Коллоидн. ж., 26, 425, 1954; Disc. Farad. Soc., 18, 85, 1954.
. С. Духин и Б. В. Дерягин, Теория движения минеральных частиц вблизи всплывающего пузырька в применении к флотации, Изв. АН СССР, ОТН, № 1, 1959. Металлургия и топливо.
. Н. Фрумкин и В. Г. Левич, Acta Physikochimica URSS, 2, 193, 1946; А. Н. Фрумкин, Изв. АН СССР, Серия химич., 223, 1945; В. Г. Левич, Ж. физ. химии, 21, 689, 1947; И. Н. Багоцкая и А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 21, 1033, 1947.
. А. Лисиченко, Отчет Кавказского Института минерального сырья, 1956 г.
. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, § 38—39, Изд-во АН СССР, М. 1952.
. Н. Тихонов и А. А. Самарский, Уравнения математической физики, стр. 294, ГИТТЛ, 1951.
. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, § 58.
. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, § 66, 67.
. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, § 59—64.

KINETICS OF MINERAL PARTICLE ATTACHMENT TO BUBBLES DURING FLOTATION

B. V. Deryaguin*, *S. S. Dukhin* and *V. A. Lisichenko (*Moscow*)

Summary

In the paper the theory of a new effect in electrokinetics has been described that s place on stretching or compressing the interfacial boundary in the case of the tence of a difference in values between the diffusion coefficients of cation and anion. electrical field due to this effect has been calculated. The field spreads outside the ts of the electrical double layer and affects the process of mutual approach of the eral particle and the bubble during flotation.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

VI. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ АКТИВНОСТИ HCl В СПИРТАХ И СПИРТОВОДНЫХ СМЕСЯХ

В. В. Александров и Н. А. Измайлов

В статьях IV и V [1] было рассмотрено влияние свойств растворите: на изменение энергии ионов хлористого водорода при переносе их из н водного раствора с нулевой ионной силой в такой же раствор в воде (пе вичный эффект среды). Настоящая статья посвящена исследованию ко центрационных изменений энергии и состояния ионов в растворе в ра личных растворителях. Количественной характеристикой этих изменени являлись полученные нами из измерений э. д. с. величины средних ко центрационных коэффициентов активности HCl, отнесенные к бесконе ному разбавлению в данном растворителе как к стандарту — γ^*.

Анализ полученных данных (таблица) по коэффициентам активност хлористого водорода показывает, что характер изменения энергетич ского состояния ионов в растворе с изменением концентрации электр лита также сильно зависит от природы растворителя. Эти изменения могу

Коэффициенты активности HCl в спиртах

m	В *и*-пропаноле	В *н*-бутаноле	В *и*-бутаноле	В *и*-амиловом спирте	В бензиловом спирте
0,005	0,495	0,500	0,495	0,318	0,387
0,01	0,415	0,482	0,403	0,250	0,320
0,05	0,209	0,200	0,209	0,150	0,148
0,1	0,162	0,175	0,117	0,100	0,100
0,2	0,142	0,142	0,087	0,087	0,055
0,3	0,097	0,095	0,075	0,075	—
0,4	0,085	0,035	0,060	0,060	—
0,5	0,078	0,077	0,070	0,065	—
0,7	0,070	0,070	0,058	0,052	—
1,0	0,052	0,062	0,050	0,043	—
1,5	0,055	0,055	0,048	0,037	—
2,0	—	0,052	0,047	—	—
2,5	—	0,052	0,047	—	—
3,0	—	0,052	0,047	—	—
3,5	—	0,055	0,047	—	—
4,0	—	0,055	0,047	—	—
4,5	—	0,055	0,047	—	—
5,0	—	0,055	0,050	—	—
5,5	—	0,055	0,052	—	—
6,0	—	0,055	0,057	—	—
6,5	—	0,055	0,060	—	—
7,0	—	0,060	—	—	—

быть описаны теорией Дебая лишь в очень ограниченной области концет трации, для крайне разбавленных растворов. Из рассмотрения рис. следует также, что по мере увеличения концентрации коэффициенты акти ности все время уменьшаются, т. е. на кривых отсутствуют минимумь характерные для водных растворов электролитов.

Мы предположили, что причиной отсутствия минимумов на кривых зисимости коэффициентов активности хлористого водорода от концентрации в растворителях с относительно низкими диэлектрическими оницаемостями и низкой основностью является ассоциация ионов. Для оверки этого предположения нами были рассчитаны ионные коэффициенты активности хлористого водорода в метиловом и этиловом [2]

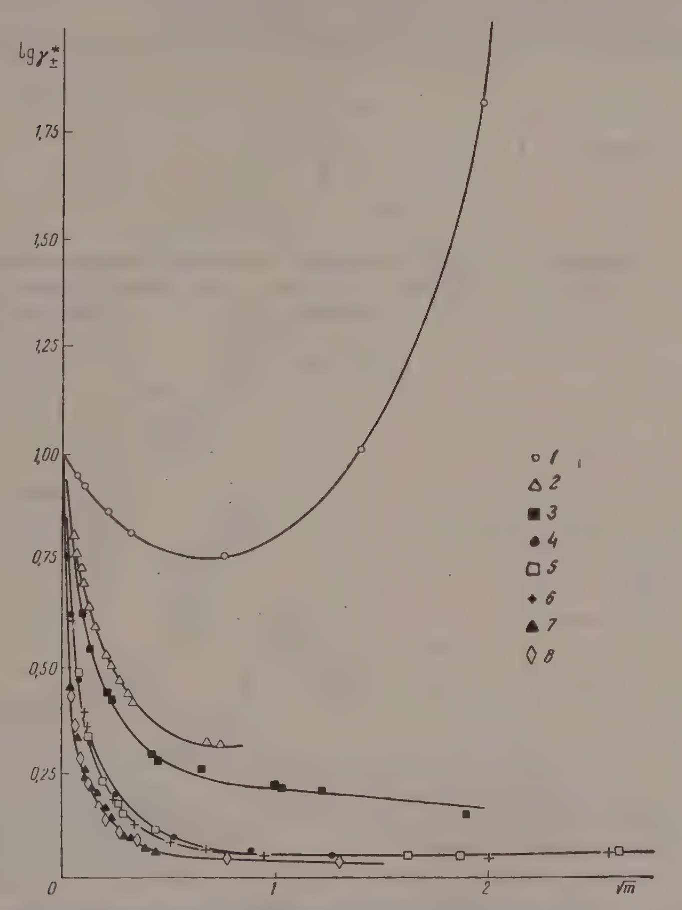


Рис. 1. Зависимость коэффициентов активности HCl от концентрации растворов в воде и спиртах: *1* — H_2O, Δ — метанол; *2* — этанол; *3* — *и*-пропанол; *4* — *н*-бутанол; *5* — *и*-бутанол; *6* — *и*-амиловый, *7* — бензиловый

иртах. Мы остановились на этих растворителях потому, что для других иртов данные о константах ассоциации HCl, необходимые для расчетов, литературе отсутствуют.

Расчет ионных коэффициентов активности HCl производился на основнии следующих соображений: константа ассоциации HCl может быть эедставлена выражением:

$$K_{acc}^{-1} = \frac{a_{H^+}\, a_{Cl^-}}{a_{HCl}} \quad \text{или} \quad K_{acc}^{-1} = \frac{\gamma_{\pm}^2 m^2}{a_{HCl}} \qquad (1)$$

е $\gamma_{\pm}$ — средний экспериментальный коэффициент активности.

В то же время $K^{-1}_{асс}$ может быть представлена в виде:

$$K^{-1}_{асс} = \frac{\gamma_i^2 m^2_{общ} \alpha^2}{a_{HCl}},$$

где γ_i — средний ионный коэффициент активности, $m_{общ}$ — общая моляльная концентрация HCl, α — степень диссоциации.

Сопоставление этих двух выражений приводит к соотношению

$$\gamma_i = \frac{\gamma_\pm}{\alpha}.$$

Из уравнения

$$K^{-1}_{асс} = \frac{\gamma^2_\pm m_{общ} \alpha}{1 - \alpha}$$

находилась степень диссоциации ионных двойников, а затем ионные коэффициенты активности находились делением экспериментальных значений коэффициентов активности на вычисленную степень диссоциации — α.

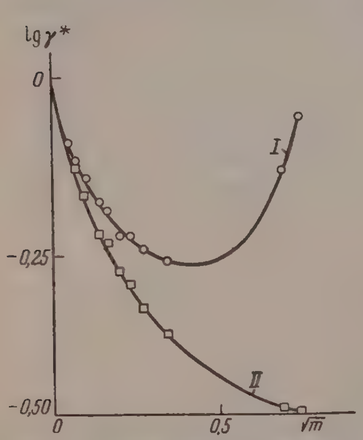


Рис. 2. Зависимость I — ионных и II — обычных коэффициентов активности от концентрации HCl (метанол)

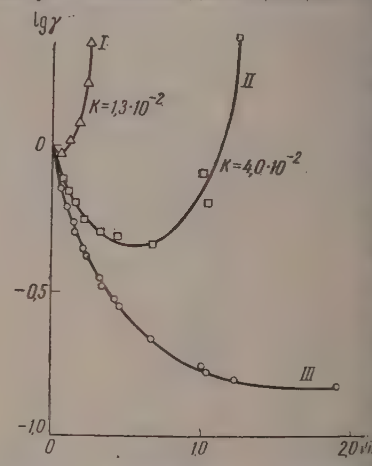


Рис. 3. Зависимость I — ионных и II — обычных коэффициентов активности HCl от концентрации (этанол)

На рис. 2 и 3 приведены данные о величинах экспериментальных и ионных коэффициентов активности HCl в метиловом и этиловом спиртах. Рассчитанные ионные коэффициенты активности с изменением концентрации проходят через минимум, в то время как на кривых зависимости экспериментальных [3] коэффициентов активности от концентрации минимумы отсутствуют.

Этот расчет показывает, что прохождение кривой зависимости коэффициентов активности от концентрации через минимум наблюдается для растворов сильных электролитов, в которых ассоциация ионов и комплексообразование либо полностью отсутствуют, либо выражены крайне незначительно, и концентрация свободных потенциалобразующих ионов соответствует общей концентрации электролита. Отсутствие же минимумов на кривых коэффициентов активности в спиртах связано с ионной ассоциацией, проявляющейся тем сильнее, чем меньше диэлектрическая проницаемость спирта, чем меньше энергия взаимодействия ионов с молекулами растворителя и чем выше концентрация раствора.

Исследование э. д. с. цепей без переноса в спиртоводных смесях поз-илло нам установить интересные закономерности изменения обычных, центрационных коэффициентов активности с концентрацией.

На рис. 4—6 приведена эта зависимость. Сплошные линии соответст-т коэффициентам активности HCl в чистом неводном растворителе. рассмотрения рисунков следует, что в пределах ошибок эксперимента ффициенты активности хлористого водорода в спиртоводных смесях алым содержанием воды совпадают с коэффициентами активности HCl истом неводном растворителе. Однако такое совпадение наблюдается ько в области разбавленных растворов. мере увеличения общей концентрации ристого водорода различия между коэф-иентами активности увеличиваются. примере *н*-бутилового спирта, в ко-ом измерения были проведены до от-ительно высоких содержаний HCl, вид-что по мере увеличения концентрации кривая зависимости $\lg \gamma^* - \sqrt{\mu}$ для ртоводной смеси с $c_{H_2O} = 1$ *моль/л* про-ит через минимум, что характерно для творителей с высокой диэлектрической ницаемостью. Совпадение численных чений концентрационных коэффици-ов активности хлористого водорода в ртоводных смесях (при малых содер-иях воды) с таковыми для чистого рта на первых порах кажется совер-но неожиданным. В предыдущей статье уже было указано, что именно малые авки воды к спиртовым растворам лоты вызывают наиболее существен-изменения э. д. с. и нормальных потенциалов водородхлорсере-ной цепи, а значит, и энергии ионов. Здесь мы имеем слу-, когда изменение химической природы растворителя сказывается лишь изменении стандартного состояния растворенного вещества ($\lg \gamma_0$), акономерности изменения энергетического состояния ионов с измене-м концентрации (при малых концентрациях) остаются те же. Послед-легко объяснить в свете теории Дебая, так как диэлектрические свой-а среды при малых добавках воды практически не меняются.

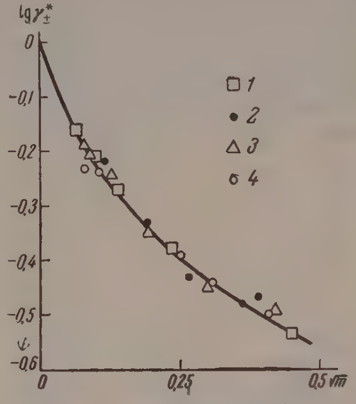


Рис. 4. Зависимость $\lg \gamma^*_{HCl}$ от $\sqrt{m}$ в этаноле и смесях этанола с водой: *1*—этанол, *2* — $c_{H_2O} = 0{,}1\,M$; *3* — $c_{H_2O} = 0{,}5\,M$; *4*—$c_{H_2O} = 1{,}0\,M$

Иное наблюдается при средних и высоких концентрациях HCl. В этом чае изменение коэффициентов активности с концентрацией уже нельзя яснить лишь в связи с электростатическим межионным взаимодейст-м, и, естественно, что кривые коэффициентов активности HCl для спир-одной смеси и чистого спирта не совпадают.

Интересным нам кажется прохождение кривой $\lg \gamma^* - \sqrt{\mu}$ для спирто-ной смеси через минимум. Как уже говорилось, появление минимума рактерно для растворителей с высокой диэлектрической проницае-тью. Не останавливаясь в настоящей статье на обзоре теорий межион-о электростатического взаимодействия, необходимо отметить, что появ-ие минимума на кривых $\lg \gamma^* - \sqrt{\mu}$ в значительной мере обусловлено свя-анием части молекул растворителя в сольватных оболочках ионов азличием за счет этого между фактической и рассчитанной концентра-ими раствора [4]. Однако, как показывают полученные нами данные, ъем кривой $\lg \gamma^* - \sqrt{\mu}$ является результатом не только вышеуказанной чины. Мы считаем, что главную роль играет изменение энергии сольва-ии ионов с изменением концентрации раствора.

Существенные различия в значениях коэффициентов активности в чис-

том спирте и спиртоводной смеси и закономерностях их изменения с ко centрацией при высоких концентрациях хлористого водорода можно об ъяснить следующим образом.

Низкие значения коэффициентов активности в чистом спирте и отсу ствие минимума на кривых $\lg\gamma^*-\sqrt{\mu}$ связано с ассоциацией ионов. А социация проявляется тем больше, чем меньше энергия взаимодейств ионов растворенного вещества с молекулами растворителя и его диэле трическая проницаемость. В спиртоводной смеси значительная часть ион водорода прочно связана с молекулами растворителя — водой и сущес вует в виде ионов H_3O^+. Этим уменьшается возможность ионной ассоци ции, и закономерности изменения коэффициентов с концентрацией в ко центрированных растворах в спиртоводной смеси с малыми добавками вод значительно ближе к закономерностям в чистой воде (сильно ионизиру щей), чем в чистом спирте.

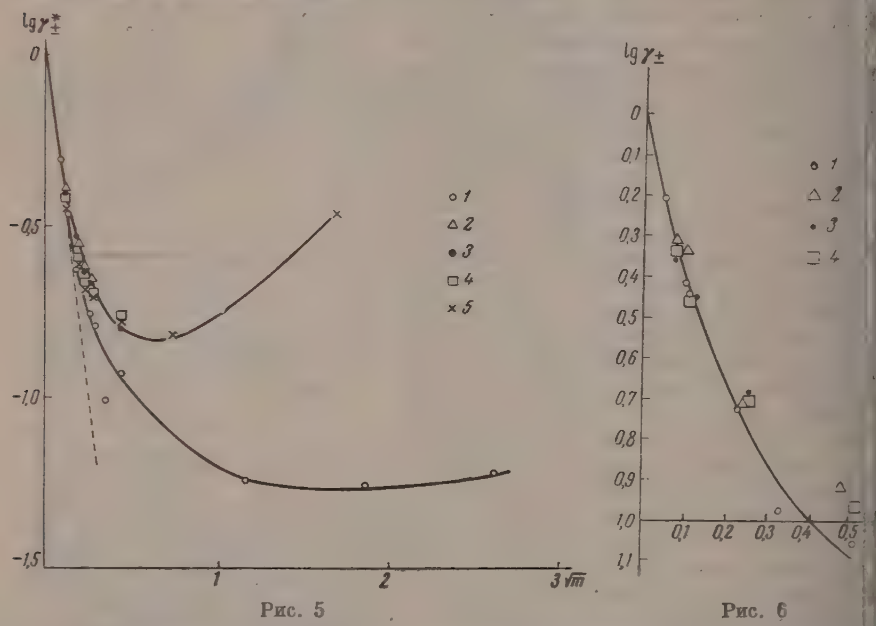


Рис. 5

Рис. 6

Рис. 5. Зависимость $\lg\gamma^*_{HCl}$ от $\sqrt{m}$ в *н*-бутаноле и смесях *н*-бутанола с водо *1* — *н*-бутанол; *2* — $c_{H_2O} = 0{,}05\,M$; *3* — $c_{H_2O} = 0{,}1\,M$; *4* — $c_{H_2O} = 0{,}5\,M$; *5* — $c_{H_2O} = 1{,}0$

Рис. 6. Зависимость $\lg\gamma^*_{HCl}$ от $\sqrt{m}$ в *и*-бутаноле и смесях *и*-бутанола с водо *1* — *и*-бутанол; *2* — $c_{H_2O} = 0{,}05\,M$; *3* — $c_{H_2O} = 0{,}1\,M$; *4* — $c_{H_2O} = 0{,}5\,M$

Для более наглядного подтверждения этого положения мы сопост вили коэффициенты активности хлористого водорода в воде, спиртово ных смесях и в чистых спиртах, относя их к единому стандартному со тоянию — бесконечно разбавленному раствору в воде. Изменения эне гии по отношению к этому стандарту — $RT\ln\gamma$ могут быть представле суммой двух величин: первичного эффекта среды $RT\ln\gamma_0$ и энергетическ изменений, вызванных изменением концентрации раствора в данном н водном растворителе — $RT\ln\gamma^*$, тогда

$$\ln\gamma = \ln\gamma_0 + \ln\gamma^* \text{ или } \gamma = \gamma_0\gamma^*.$$

На рис. 7 и 8 представлены эти данные.

Из рассмотрения рисунков следует, что по мере роста концентрац хлористого водорода его коэффициенты активности в спиртах, отнесенн

единому стандартному состоянию, становятся примерно одинаковыми. ри более высоких концентрациях кривые коэффициентов активности в це и в спиртах сближаются. Такой ход изменения термодинамических ойств хлористого водорода в различных растворителях можно объяснть следующим образом. В разбавленных растворах, где можно считать ористый водород полностью диссоциированным на ионы во всех растворителях, различия в термодинамических свойствах определяются шь различиями в энергиях взаимодействия ионов с молекулами растрителя (большие различия в величинах $\lg\gamma_0$). В связи с этим наблюдася большие различия в свойствах растворов HCl в воде и в спиртах не очень заметные различия между растворами в спиртах (малые различия, в величинах $\lg\gamma_0$). Особенностью водных разбавленных растворов, по сравнению со спиртовыми, можно считать большую энергию связи прото-

Рис. 7

Рис. 8

с. 7. Зависимость $\lg\gamma_{HCl}$ от $\sqrt{m}$ в различных спиртах и в воде: 1 — H_2O; 2 — меюл; 3 — этанол; 4 — бутанол; 5 — *и*-пропанол, 6 — *н*-бутанол; 7 — *и*-амиловый, 8 — бензиловый

с. 8. Зависимость $\lg\gamma_{HCl}$ от $\sqrt{m}$: 0 — в воде; 1 — в бутаноле и смесях *н*-бутанола с водой: 2 — $c_{H_2O} = 0{,}1\ M$; 3 — $c_{H_2O} = 0{,}5\ M$; 4 — $c_{H_2O} = 1{,}0\ M$

с молекулами воды, в результате чего затруднена передача протона от на H_3O^+. Это приводит к существенным различиям в кислотности и талитической активности разбавленных растворов кислоты в воде и спирх. Выравнивание этих свойств растворов по мере роста концентрации язано с тем, что в насыщенном растворе в различных растворителях ергетические состояния растворенного вещества тождественны.

Начало кривых для спиртоводных смесей, как уже было сказано, повряет ход кривой в чистом спирте. Затем кривая для спиртоводной смеси содержанием воды $c_{H_2O} = 1$ *моль/л* проходит через минимум и идет паральльно кривой коэффициентов активности HCl в чистой воде.

Таким образом влияние добавок воды к неводным растворителям на ергетическое состояние растворенной кислоты сказывается прежде его в реакции обмена протона между молекулами воды и неводного растрителя. что, в свою очередь, вызывает сильные изменения термодинамиских свойств раствора. Характер изменения энергетического состояния концентрацией растворенной кислоты в данной спиртоводной смеси зличен в зависимости от интервала концентрации. Для разбавленных астворов эта зависимость определяется законом Дебая. В связи с полной

диссоциацией и близостью диэлектрических проницаемостей спиртово- ных смесей с малым содержанием воды и чистого спирта коэффициен активности в этих растворах совпадают. В растворах более концентри- ванных в чистом спирте характер зависимости коэффициента активнос от концентрации в значительной мере определяется ассоциацией ионо, а в спиртоводных смесях уже при малых содержаниях воды ассоциац играет лишь подчиненную роль в связи с бо́льшим сродством к прото молекул воды, чем молекул спирта.

Последнее обстоятельство говорит о том, что ионная ассоциация мож быть различной при одной и той же величине диэлектрических свойс среды. Она в значительной мере определяется сродством к ионам сольв тирующих молекул растворителя.

Выводы

При изучении влияния природы растворителя на величины концентр ционных коэффициентов активности хлористого водорода установлен

1. В отличие от водных растворов большинства электролитов, крив зависимости коэффициентов активности HCl от концентрации в иссле ванных спиртах не имеет минимума. Причиной отсутствия минимума я ляется ионная ассоциация.

2. Коэффициенты активности HCl в чистых спиртах и спиртоводн смесях с малыми добавками воды при относительно небольших ко центрациях хлористого водорода численно совпадают.

3. Несмотря на большие различия в энергиях ионов в спиртах и спи товодных смесях ($\lg \gamma_0$), закономерности изменения избыточной энерг с концентрацией в спиртоводной смеси остаются такими же, как в спир при малых концентрациях HCl, и становятся такими же, как в воде, п больших концентрациях.

Харьковский государственный университет им. А. М. Горького

Поступила 29.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов, В. В. Александров, Ж. физ. химии, 31, 26 1957; В. В. Александров, Н. А. Измайлов, Ж. физ. химии, 404, 1958.
2. Н. А. Измайлов, Влияние растворителя на силу кислот, Докторская дисс тация. Харьков, 1948.
3. Г. Харнед. Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИИ Москва, 1952, стр. 511.
4. R. H. Stokes, R. A. Robinson, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1870, 19

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ELECTROLYTES IN NON-AQUEOUS SOLUTIONS

VI. CONCENTRATION ACTIVITY COEFFICIENTS OF HCl IN ALCOHOLS AND ALCOHOL MIXTURES

V. V. Alexandrov and *N. A. Izmailov* *(Kharkov)*

Summary

In contrast to aqueous solutions there is no minimum on the curves depicting t activity coefficient as a function of hydrogen chloride concentration in alcohols. T phenomenon is due to ionic association, leading to a drop in value of the activity co ficients. This is confirmed by the presence of such minima in the case of ionic activ coefficients calculated on the basis of the association constants of HCl.

The activity coefficients of HCl in alcohol-water mixtures coincide with the valu for the coefficients in pure alcohol in the case of low HCl concentrations, wher for higher concentrations they change similarly to the change with concentration water.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 10

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ, АДГЕЗИОННЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДВУОКИСИ ТИТАНА

Ю. Н. Андреев

Пленки двуокиси титана, получаемые в результате гидролиза раз-ичных титановых соединений, в частности этилового эфира ортотитано-ой кислоты, находят большое применение в технике. Их с успехом ис-ользуют в качестве антикоррозионных покрытий [1, 2] и для понижения ли повышения отражения света от оптических деталей [3, 4]. Высушен-ый гель двуокиси титана используется как катализатор для реакций гидрирования и дегидратации спиртов [5, 6]. Такая широкая область рименения указанного соединения, в особенности пленок, заставила более имательно изучить их основные физические свойства.

Изучение кристаллической структуры двуокиси титана, прогретой о разных температур, показало, что, по крайней мере, до температуры 00° она имеет структуру анатаза. После прогрева образца при более ысоких температурах в нем обнаруживается структура рутила (при 1000°) 7, 8]. Пористая структура указанных пленок была подробно изучена с спользованием современной адсорбционной методики. Было показано, о пористая структура пленок не является простой функцией темпера-уры их прогрева, а претерпевает весьма своеобразные изменения при мпературе 250° [9, 10].

Продолжая ранее начатые исследования указанных пленок, мы поста-или перед собой задачу изучить их некоторые оптические, адгезионные механические свойства в зависимости от температуры прогрева образ-ов.

Методика работы. Исходный продукт — этиловый эфир тотитановой кислоты — синтезировался нами так, как это описано в ших предыдущих работах [11, 12]. Спиртовый раствор этого вещества носился на поверхность пластинки из стекла или флюорита. Под дей-вием влажного воздуха происходил гидролиз исходного вещества с разованием пленки, состоящей из геля двуокиси титана, насыщенного дой. При прогревании в муфельной печи количество воды в пленке по-епенно уменьшалось, но полностью обезводить пленку таким образом представляется возможным.

Для полуколичественного определения оставшейся воды в пленках ми была использована методика изучения кривых спектрального по-ощения в инфракрасной области. Так как стекло в этой области спектра прозрачно, то пленки наносились на флюоритовые пластинки, которые озрачны до 11 μ. Измерения проводились на инфракрасном спектрометре кмана.

Интегральное отражение света определялось на фотоэлектрическом флексометре В. И. Черняева по методике, неоднократно описанной [13].

Толщина пленок двуокиси титана на стекле определялась методом акад. В. Обреимова на созданном им приборе [14, 15].

Адгезионные силы между пленкой и каплей воды, помещенной на плен-, оценивались методом, который нами был уже подробно описан [16].

Поверхностная твердость пленок была изучена на специально построен-м лабораторном склерометре облегченного типа, работающем на прин-

ципе прибора Шора. В нашем приборе шарик весом 0,5 *г* (стальной шарик подшипник) падал на изучаемую пленку, предварительно нанесенную на стеклянную пластинку, с высоты 50 *см*. Из 20 определений высоты отскока бралось среднее значение, которое и характеризовало относительную поверхностную твердость пленки [17]. Так как сорт стекла, на которое нанесена пленка, играет весьма существенную роль в этих определениях, то пленки наносились на полированные пластинки стекла К и ТФЗ.

Экспериментальная часть

В одной из предыдущих работ [10] нами было показано, что пористая структура пленок двуокиси титана претерпевает резкие изменения при температуре прогрева 250°, как это видно из нижних графиков рис. 2, взятых из цитируемой работы. В той же работе было показано, что та

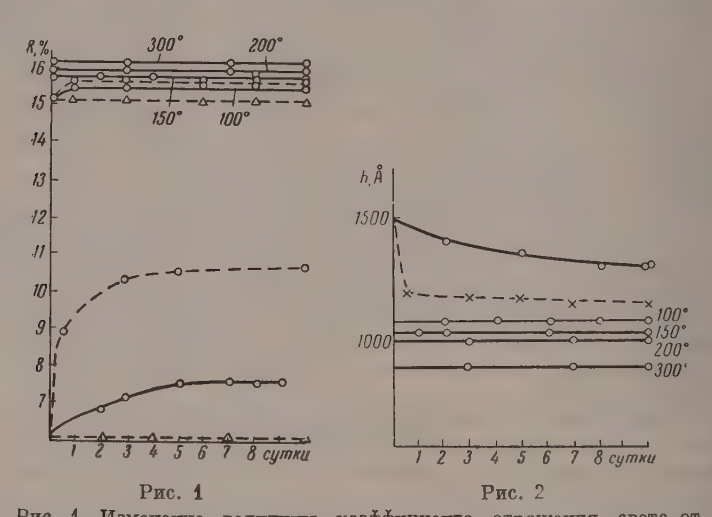


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Изменение величины коэффициента отражения света от поверхности стекла с пленкой, высушенной в разных условиях

Рис. 2. Изменение геометрической толщины пленок *h* в Å, полученных из 10%-ного спиртового раствора этилового эфира ортотитановой кислоты, в зависимости от условий высушивания

кое изменение пористой структуры не может быть вызвано перекристаллизацией анатаза в рутил, так как точка этого перехода лежит при гора до более высоких температурах.

Для того чтобы разобраться в причине указанного явления, мы реши ли изучить оптические свойства пленок.

Для этой цели было изготовлено 45 образцов пленок на стеклянных пластинках, которые были разбиты на девять групп. Первая группа образцов (сразу после нанесения пленок) закладывалась в эксикатор, г и выдерживалась над водой в продолжение 10 суток. Каждые 2—3 дн промерялась величина отражения света на рефлексометре В. И. Черняева. Результаты измерений показаны на самом нижнем графике рис. 1, г каждая точка представляет собой среднюю величину из трех определени на каждом из пяти образцов.

Вторая группа образцов высушивалась при комнатной температу и относительной влажности воздуха ~60%. Результаты измерений на то же приборе показаны на втором снизу графике того же рисунка. Трет группа образцов выдерживалась в эксикаторе над пятиокисью фосфо

ретий график). Четвертая, пятая и шестая группы были прогреты в чение часа при температуре 100°. После этого четвертая группа образов была помещена в эксикатор над водой, пятая — оставлена на воздухе, шестая — помещена в эксикатор над пятиокисью фосфора. Последние и группы образцов были прогреты при температурах 150, 200 и 300°.

Рассматривая рис. 1, мы видим, что выдерживание образцов над водой абилизирует их состояние, так как исключаются условия дегидратации пленок. Дегидратация ленок происходит при выдерживании их на воздухе и еще больше — при выдерживании над пятиокисью фосфора. Это явление меет место для непрогретых пленок и, в меньшей степени, для пленок, прогретых при температуре 00°. Пленки, прогретые при более высоких температурах, оказываются вполне стабильными. Никаких зких изменений в оптических свойствах пленок, прогретых при температуре 200 и 300°, не отмечается.

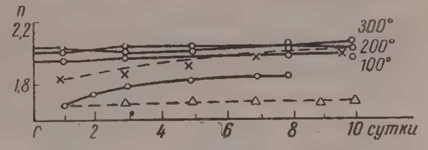
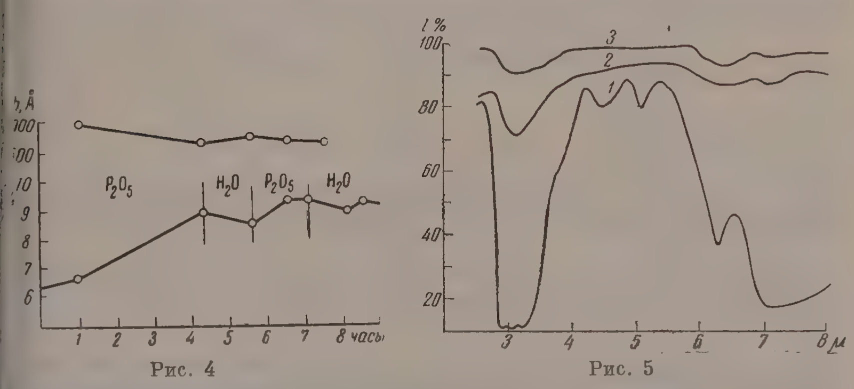


Рис. 3. Изменение показателя преломления n пленок, полученных из 10%-ного спиртового раствора этилового эфира ортотитановой кислоты, в зависимости от условий высушивания

Естественно предположить, что описанное изменение величины коэффициента отражения от стекла с пленкой вызвано в первую очередь изменением толщины слоя при его высыхании, что и подтверждается рис. 2. а этом рисунке верхний график соответствует образцам, которые выдер-



с. 4. Зависимость коэффициента отражения света R, % от поверхности стекла с пленкой и ее геометрической толщины h в Å от влажности окружающего воздуха

с. 5. Зависимость коэффициента пропускания света l, % через пленку от длины волпадающего света в μ: *1* — пленка не прогрета; *2* — пленка прогрета в продолжеи 1 часа при температуре 130°; *3* — пленка прогрета в продолжении 1 часа при температуре 190°

ивались на воздухе. Второй сверху график соответствует образцам, выдерживаемым над пятиокисью фосфора. Нижние графики соответствуют разцам, предварительно прогретым до указанных температур.

Одновременно с уменьшением толщины пленок происходит изменение показателя преломления, как это и видно на рис. 3. На этом рисунке и нижних графика соответствуют непрогретым пленкам.

Полученные результаты показывают, что отражение света от пленки стеклом очень сильно зависит от толщины пленки, которая определяется (для непрогретых пленок) количеством адсорбированной воды. от вывод очень наглядно подтверждается рис. 4. Нижний график этого сунка показывает изменение коэффициента отражения от образца, пере-

носимого из эксикатора с водой в эксикатор с пятиокисью фосфора. Вер ний график показывает изменение геометрической толщины пленки из чаемого образца.

Для того чтобы с еще большей уверенностью подтвердить полученн вывод из первой серии экспериментов, нами были изучены кривые пропу кания пленок в инфракрасной области. На рис. 5 показаны кривые пропу кания пленок, образовавшихся на флюоритовых пластинках при гидроли спиртового раствора этилового эфира ортотитановой кислоты и прогреть при различных температурах. К сожалению, не представлялось возмо ным прогревать флюоритовые пластинки с пленками при более высок температурах, так как пластинки трескаются. Однако ориентировочн изменения, которые были проведены на потрескавшихся пластинках, прогретых при температуре 250°, показывают, что при этом прогреве происходит дальнейшее уменьшение содержания воды в пленках.

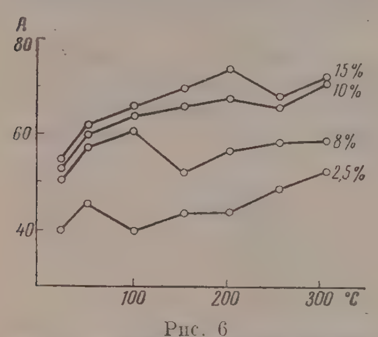


Рис. 6

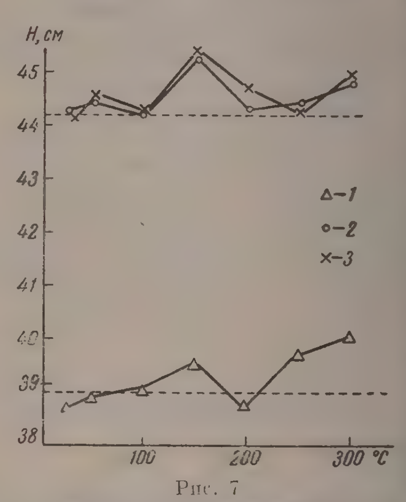


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость работы адгезии воды к пленке A, *эрг/см*^{2} от температуры ее пр грева и начальной концентрации (в %) пленкообразующего вещества в спиртовом р творе

Рис. 7. Зависимость высоты отскока шарика H, *см* от стекол с пленками от темпера ры их прогрева и начальной концентрации (в %) пленкообразующего вещества в сп товом растворе: *1*—2,5%-ный раствор; *2*—10%-ный раствор; *3*—15%-ный раств

На приведенных кривых отчетливо видны три полосы поглощени Наиболее интенсивное поглощение при длине волны в 3 μ соответству валентным колебаниям группы OH; полоса поглощения при 6,3 μ — д формационным колебаниям молекулы воды, а полоса при 6,9—7,2 μ деформационным колебаниям группы CH_2. Изменение вида кривых п прогревании образцов показывает, что при прогревании образца при 13 в пленках почти не остается органических радикалов (почти полное уни тожение полосы поглощения при 6,9—7,2 μ). Однако вода в пленках ост ется и при более высоких температурах прогрева, что свидетельству о значительно бо́льших силах, которые удерживают воду, по сравнени силами, удерживающими органические остатки.

Для определения адгезии пленки двуокиси титана к воде было приг товлено по 10 образцов с пленками, полученными из спиртовых раствор этилового эфира ортотитановой кислоты разных концентраций. Разн концентрации растворов давали возможность получать пленки различн толщины. На всех образцах проводилось определение работы адгезии воде сразу после нанесения пленки, а затем после прогрева образцов продолжении часа при 50, 100, 150, 200, 250 и 300°. Средняя величина десяти определений на образцах каждой из указанных серий наносила точкой на графики рис. 6.

Рассматривая рис. 6, мы видим, что у пленок, полученных из разбавленых растворов (2, 5 и 8%), минимальная адгезия приходится на низкие мпературы, что, вероятно, вызвано влиянием подложки при значительом утоньшении пленки при ее нагревании. У пленок, полученных из онцентрированных растворов (10 и 15%) зависимость работы адгезии от мпературы имеет сложный характер. Отмечается уменьшение работы дгезии при температуре прогрева 250°.

Для определения поверхностной твердости пленок необходимо было редварительно определить поверхностную твердость той стеклянной ластинки, на которую будет нанесена пленка. ля этой цели нами были выбраны пластинки екол К8 и ТФЗ, и для них была определена выта отскока шарика на облегченном лабораторном клерометре. Эти величины оказались равными ля стекла К8 — 44,4, а для стекла ТФЗ — 38,9 *см*. осле этого на пять пластинок из каждого рта стекла были нанесены пленки из 15%-ного иртового раствора этилового эфира ортотитаной кислоты. Дальнейшие испытания проводились при тех же температурах предварительного рогрева образцов, при которых определялись личины работы адгезии пленок к воде.

Средние величины отскока шарика для кажого из пяти образцов наносились на графики ис. 7. Рассматривая этот рисунок, мы опять идим, что наименьшая величина отскока шарика аблюдается при предварительном прогреве образв при температуре 250°.

Рис. 8. Изменение свойств пленки в зависимости от температуры ее прогрева: *1* — удельная поверхность пленки в $м^2/г$; *2* — адсорбционный потенциал в *ккал/моль*; *3* — высота отскока шарика в сантиметрах от образца с пленкой, нанесенной на поверхность стекла К8; *4* — работа адгезии воды к пленке в *эрг/см*^{2}

Обсуждение результатов

Анализируя полученные экспериментальные нные, мы видим, что изучение оптических ойств пленок дает возможность установить поепенное уменьшение количества воды в пленх при прогревании образцов до все более выких температур. Однако из-за недостаточной вствительности этих методов мы не могли тановить каких-либо изменений, происходящих пленках при температуре прогрева 250°. Адгеонные и механические свойства пленок показывают, что при этой температуре в пленках проходят какие-то роцессы, не связанные с их температурной гидратацией.

На рис. 8 нами сопоставлены кривые, взятые из ранее упомянутой раты [10], с кривыми, описанными в предыдущем параграфе. К этому ожно еще добавить кривую зависимости плотности двуокиси титана температуры, которую исследовали В. Н. Лещенко и Д. И. Компанский 8]. По данным этих авторов, плотность двуокиси титана непрерывно зрастает до 260°. Начиная с этой температуры и вплоть до 650°, плотсть вещества от температуры не зависит. Следовательно, действительно, и температуре 250—260° у двуокиси титана наступает какое-то резкое менение структуры.

Наиболее естественным является предположение о том, что при данной мпературе происходит резкое уменьшение количества кристаллизационй воды. Однако этому заключению противоречат два факта:

1. Кривая зависимости процентного содержания воды в геле двуокиси тана, полученная В. Н. Лещенко и Д. И. Компанским, не имеет резкого региба при изучаемой температуре.

2. Если бы действительно изменение свойств вызывалось разрушени кристаллогидрата, то температура перегиба кривых, найденная для ря свойств двуокиси титана при атмосферном давлении, не соответствова бы такой при исследованиях в вакууме.

Эти факты заставляют нас согласиться с мнением, которое высказ вают В. Н. Лещенко и Д. И. Компанский [18]. Эти авторы говорят о то что гель двуокиси титана надо рассматривать как фазу переменного со тава («бертоллид»), который проходит при своем обезвоживании чер сингулярные точки, отвечающие составу стехиометрически определе ных гидратов («дальтонидов»).

Причиной найденного температурного перегиба исследуемых крив является, по-видимому, переход метатитановой кислоты в дититанову по уравнению

$$2H_2TiO_3 \rightarrow H_2Ti_2O_5 + H_2O.$$

Этот процесс проходит при температуре 200—225°. Однако по каким- причинам этот процесс не приводит сразу к изменению физических свойс продукта, которое наблюдается при несколько более высокой температур

Может быть, это обстоятельство вызвано тем, что переход метатитан вой кислоты в дититановую облегчает процесс перекристаллизации дв окиси титана из анатаза в рутил. Образование мельчайших кристаллик рутила не может быть установлено на рентгенограммах при данной темп ратуре, но сказывается на резком изменении пористости образца, что было установлено нами раньше [10].

Проведенные исследования дают возможность обосновать условия пр готовления стабильных пленок двуокиси титана для их практическо использования. Совершенно несомненно, что непрогретые пленки так ж как и пленки, прогретые только при температуре 100°, не могут считать стабильными. Их физические свойства зависят от влажности окружа щего воздуха. Пленки становятся стабильными только после их предв рительного прогревания при температуре 130°. При этом их свойства у не зависят от количества воды, адсорбированной из окружающего возд ха. Такие пленки могут использоваться для различных технических н добностей.

Выводы

1. Установлен перегиб на кривых температурной зависимости ря физических свойств продуктов гидролиза этилового эфира ортотитанов кислоты. Кривые удельной поверхности пленки из указанных продукто адсорбционный потенциал, поверхностная твердость и работа адгез воды к пленке проходят через минимум при 250°.

2. Причиной найденного температурного перегиба исследованных кр вых является, по-видимому, переход метатитановой кислоты в дититан вую кислоту.

3. Установлено, что пленки становятся стабильными только после предварительного прогрева при 130°. При этом их свойства перестаю зависеть от влажности окружающего воздуха.

Институт пищевой промышленности
Ленинград

Поступила
28.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Kraitzer, K. McTagger, G. Winter, Austral. Dept. Mu Paint Notes, 9, 304, 1947
2. J. Barksdale, Titanium, its occurence, chemistry and technology, N. 1949.
3. Н. В. Суйковская, Тр. Гос. оптич. ин-та, 24, вып. 245, 1956.
4. Т. Н. Крылова, Тр. Гос. оптич. ин-та, 24, вып. 145, 1956.
5. F. Bischoff, H. Adkins, J. Amer. Chem. Soc., 47, 807, 1925.

А. М. Рубинштейн, С. Г. Куликов, Изв. АН СССР, ОХН 84, 1925.
К. Gutbier, Z. anorgan allgem. Chem., 162, 87, 1927.
А. М. Рубинштейн, С. Г. Куликов, Изв. АН СССР, ОХН 133, 1951.
С. П. Жданов, Ю. Н. Андреев, Тр. Гос. оптич. ин-та, 24, вып. 145, 1956.
Д. П. Добычин, Ю. Н. Андреев, Ж. физ. химии, 28, вып. 4, 1954.
Ю. Н. Андреев, В. А. Никольский, Ж. общ. химии, Сборник статей, 2, 1428, 1953.
Ю. Н. Андреев, Ж. общ. химии (в печати).
И. В. Гребенщиков и др. Просветление оптики. Гостехиздат, 1946.
И. В. Обреимов, Ж. эксперим. и теор. физики 16, 259, 1946; 17, 513, 1947.
Э. М. Бронштейн, Ж. эксперим. и теор. физики 14, 431, 1944.
Ю. Н. Андреев, Научн. тр. Моск. полигр. ин-та, 3, 91, 1955.
Ю. Н. Андреев, Измерительная техника, № 2, 1959.
В. Н. Лещенко, Д. И. Компанский, Ж. прикл. химии, № 8, 628, 1935.

INVESTIGATION INTO THE OPTICAL, ADHESIVE AND MECHANICAL PROPERTIES OF THIN FILMS OF TITANIUM DIOXIDE

Yu. N. Andreev (Leningrad)

Summary

A break has been revealed on curves depicting the temperature dependence of a num- of physical properties of the hydrolysis products of ethyl orthotitanate. The curves the specific surface area of films of these products, of the adsorption potential, of the face hardness and of the work of adhesion of water to the films pass through a maxi- m at 250° C. The reason for temperature inflexion of the curves is evidently the asition of metatitanic to dititanic acid. The films have been found to become ole only on preliminary heating at 130° C. Following this their properties become ependent of the humidity of the ambient air.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 1

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1,8-ДИОКСИ-2-(2′-ОКСИАЗОБЕНЗОЛ)-3,6-НАФТАЛИН-ДИСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ С ИОНАМИ КАЛЬЦИЯ, СТРОНЦИЯ И БАРИЯ

В. Н. Толмачев и Г. Г. Ломакина

В предыдущих статьях нами были приведены результаты определени констант диссоциации 1,8-диокси-2-(2′-оксиазобензол)-3,6-нафталин-дису льфоната натрия [1], а также результаты исследования состава, прочности спектров поглощения комплексов, образуемых этим реактивом с ионам магния [2] и цинка [3]. Настоящая статья посвящена исследованию ком плексных соединений, образуемых красителем с ионами кальция, строн ция и бария.

Методика исследования и подготовка реактива к работе были описан ранее [1, 2]. Источником ионов кальция служил дважды перекриста лизованный хлорид кальция. Концентрация растворов определялась ана литически. Растворы, содержащие ионы стронция и бария, готовилис путем растворения нитратов, которые предварительно были соответствую щим образом очищены и проанализированы.

Кривые поглощения растворов красителя в присутствии ионов каль ция, стронция и бария были получены на спектроденсографе при ра личных значениях pH. На рис. 1 приведены такие кривые для pH 1 Растворы содержали $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ *моль/л* красителя и избыточную (в 10 ра концентрацию ионов металлов. Толщина слоя раствора $l = 0{,}5$ *см*. Ка видно из рисунка, заметный эффект наблюдается только в присутстви ионов кальция. Влияние ионов бария на спектр поглощения красител совершенно незначительно.

Опыты показали, что оптическая плотность растворов, содержащ краситель, буферный раствор и ионы металла, достигает через 15—20 ми постоянного значения после смешения исходных растворов и далее не изм няется на протяжении 2—3 час.

Для изучения влияния pH среды на равновесия, существующие в раств рах, были измерены оптические плотности двух серий растворов при разли ных значениях pH. В растворах первой серии концентрации ионов металла красителя были следующими: $c_{Me} = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ и $c_R = 2{,}0 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*. Во втор серии растворы содержали только краситель с той же концентрацией с На основании измеренных значений оптических плотностей раствор были построены кривые $\Delta D_{600} = f(\text{pH})$, где ΔD_{600}— разность оптически плотностей двух растворов, взятых из первой и второй серий при один ковых значениях pH. Кривые приведены на рис. 2, из которого видно, ч ΔD_{600} проходит максимум в области pH ~ 11, где, как нами было устано лено ранее, наблюдается максимальная концентрация R^{4-}-иона красит ля [*1*, рис. 4]. Этот факт дает возможность предположить, что ионы кал ция и стронция (очень вероятно, также и ионы бария) взаимодейству с R^{4-}-ионами красителя *, поскольку гидроксо-ионы исследуемых мета лов (типа $MeOH^+$) очень нестойки и вряд ли могут находиться в таком кол

* Аналогично комплексным соединениям красителя с ионами цинка [3] и м ния [2].

тве, чтобы это могло отразиться на положении максимума кривой $= f(\text{pH})$.

Состав образующихся комплексных соединений был определен по ме-
у Остромысленского при различных значениях pH, причем учитыва-
сь собственная окраска растворов красителя. На рис. 3 в качестве при-
ра приведены типичные графики «ΔD — состав». Опыты, проведенные
и различных значениях pH ~ 9,10 и 11 показали, что максимальное зна-
ние ΔD_{max} на диаграмме «состав — свойство» наблюдается при соотно-
нии Me^{2+}: R^{4-} = 1 : 2, т. е., что образующиеся комплексы имеют фор-
лы CaR_2^{6-} и SrR_2^{6-}. По аналогии с этим для комплекса бария также была
инята формула BaR_2^{6-}.
посредственно определить
став этого комплексного
единения не удалось в свя-
с его малой прочностью и
лым оптическим эффектом
и смешении растворов
асителя и растворов со-
бария.

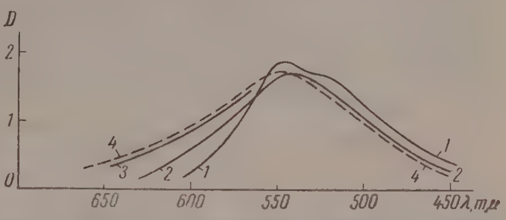


Рис. 1. Кривые поглощения растворов красителя в присутствии: 1 — ионов кальция; 2 — ионов стронция; 3 — ионов бария; 4 — без ионов металлов, pH = 11

Коэффициенты молярного
глощения комплексов бы-
определены по методу
асыщения» — в избытке кра-
теля для CaR_2^{6-} и SrR_2^{6-} (ко-
фициенты ε) и в избытке ионов соответствующего металла для CaR_2^{6-},
R_2^{6-} и BaR_2^{6-} (коэффициенты ε'). На рис. 4 приведены полученные кри-
е $\varepsilon = f(\lambda)$. Как видно из рисунка, соблюдается зависимость $\varepsilon' \approx 0{,}5\ \varepsilon$,
подтверждает [4] приведенные выше формулы комплексов. Найденные таким образом коэффициенты молярного поглощения были использованы затем для расчета констант нестойкости комплексных соединений.

с. 2. Влияние pH среды на выход комплексов CaR_2^{6-} и SrR_2^{6-}

Для определения этих констант были измерены оптические плотности ряда растворов с различными концентрациями ионов металлов и красителя, но такими, чтобы оставалось постоянным соотношение $c_R = 2c_{Me}$. Опыты проводились при температуре 20—22°, безбуферным методом,
обы не усложнять ионный состав растворов. Ионная сила в связи с этим
превышала ~0,002. Оптические плотности растворов измерялись в
вете с $l = 0{,}05$ *см* на монохроматоре УМ-2, pH растворов контролиро-
лся при помощи стеклянного электрода. В таблице показаны началь-
е концентрации реагирующих веществ и измеренные значения D и pH,
торые были использованы затем для расчета констант нестойкости.

Учитывая условия проведения опытов, при расчете констант нестойко-
и были приняты во внимание только следующие равновесия:

$$MeR_2^{6-} \rightleftarrows Me^{2+} + 2R^{4-}, \qquad K_1; \qquad (1)$$

$$MeOH^{+} \rightleftarrows Me^{2+} + OH^{-}, \qquad K_2; \qquad (2)$$

$$R^{4} \rightleftarrows R^{5-} + H^{+}, \qquad K_3; \qquad (3)$$

нстанты которых соответственно обозначим: K_1, K_2 и K_3. Величины K_2
я гидроксокомплексов кальция, стронция и бария были приняты
едующие: $5 \cdot 10^{-2}$ [5]; $1{,}6 \cdot 10^{-1}$ [6]; $2{,}3 \cdot 10^{-1}$ [5] соответственно. Ве-

Результаты расчета констант нестойкости (измерения при $\lambda=510$ $m\mu$ в кювете с $l=0{,}05$ *см*)

$c_{Me}=10^4$, *моль/л*	CaR_2^{6-}			SrR_2^{6-}			BaR_2^{6-}		
	pH	D	$K\cdot10^{10}$	pH	D	$K\cdot10^{8}$	pH	D	$K\cdot1$
3,30	11,1	0,600	7,2	11,5	0,427	10,3	10,6	0,380	7,5
2,50	11,2	0,443	3,8	—	—	—	11,0	0,275	20,0
1,66	11,2	0,284	7,2	11,4	0,225	3,0	10,9	0,215	1,5
0,83	11,3	0,139	3,1	11,2	0,123	9,0	10,9	0,109	2,8
3,30	11,1	0,590	7,5	11,4	0,420	10,0	10,9	0,386	11,6
2,50	11,2	0,436	6,9	11,1	0,342	9,0	—	—	—
1,66	11,3	0,282	5,6	11,4	0,228	4,0	11,1	0,216	1,2
0,83	11,3	0,142	1,2	11,2	0,120	8,8	—	—	—
	$(5{,}3\pm2{,}0)\cdot10^{-10}$			$(7{,}7\pm2{,}7)\cdot10^{-8}$			$7\cdot10^{-6}$		

Примечание: Статистическая обработка средних значений констант не-стойкости проведена с надежностью $\alpha=0{,}95$.

личина K_3 была найдена нами ранее [1] и равна $4{,}1\cdot10^{-13}$. Использу закон действия масс для равновесий (1) — (3), уравнение материально баланса и закон Бера, можно получить систему уравнений, позволяющу рассчитать искомую величину K_1 для данного комплексного соединени [7]. Для одного из частных случаев такого рода задача была решена нам

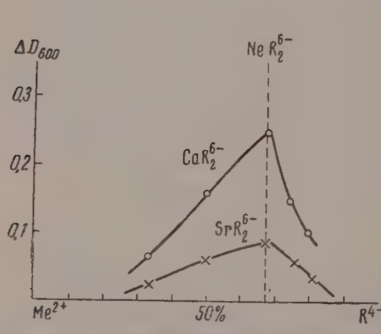


Рис. 3. Определение состава комплексов при pH = 11,2

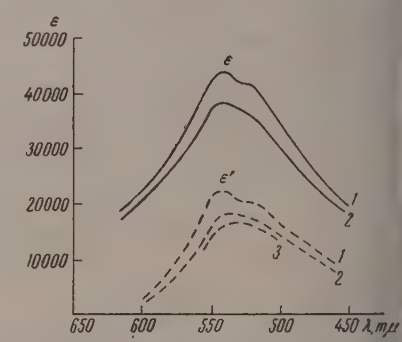


Рис. 4. Коэффициенты молярного по-глощения комплексов: *1* — CaR_2^{6-}; *2* — SrR_2^{6-}; *3* — BaR_2^{6-}

при исследовании комплексного соединения, образуемого красителем ионами магния [2]. Расчетная формула имеет вид:

$$K_1=\frac{4h^3K_2\beta\,(c\varepsilon-D)^3}{\alpha\,(\beta\varepsilon-\delta)^2\,(D\beta-c\delta)},$$

где $\alpha=hK_2+K_W$, $\beta=h+K_3$, $\delta=2h\varepsilon_4+2K_3\varepsilon_5$, $h=[H^+]$, $K_W=10^{-}$ c — начальная концентрация металл-иона; D — измеренная оптическ плотность раствора, пересчитанная на толщину слоя в 1 *см*; ε — коэ фициент молярного поглощения комплекса; ε_4 и ε_5 — коэффициен молярного поглощения ионов R^{4-} и R^{5-} красителя. Измерения опти ских плотностей растворов производились нами при $\lambda=510\,m\mu$. Для эт длины волны $\varepsilon_4=10\,500$ и $\varepsilon_5=13\,920$ [*1*, рис. 2], а коэффициенты м лярного поглощения комплексных соединений (ε), найденные по мето «насыщения» (рис. 4), для комплексов CaR_2^{6-}, SrR_2^{6-} и BaR_2^{6-} соответс венно равны: 37 000, 34 000 и 30 000. В таблице приведены результа расчетов констант нестойкости комплексов при помощи формулы (4). Т

ть найденных констант для комплексов кальция и стронция можно счи-
ь удовлетворительной, особенно, если иметь в виду сложность расчетов, язанных с необходимостью учета поглощения трех окрашенных веществ равновесных растворах. Что касается константы нестойкости соедине- я BaR_2^{6-}, то ее следует считать ориентировочной. Более точное опре- ление этой величины затруднено в связи с малой прочностью ком- екса и малыми изменениями в спектрах поглощения красителя в при- ствии ионов бария.

На основании данных таблицы и, используя результаты работы [2], мплексные соединения элементов главной подгруппы 2-й группы табли- Д. И. Менделеева, можно расположить в следующий ряд по убыванию очности $CaR^{6-}_2 > MgR^{6-}_2 > SrR^{6-}_2 > BaR^{6-}_3$, примерно соответствующий ду убывания электроотрицательностей атомов металлов. Специальное смотрение этого вопроса в связи со спектрами поглощения комплексов ффектами гидратации ионов металлов будет сделано нами в следующей тье.

Выводы

1. При помощи спектрофотометрического метода исследованы равно- ия в водных растворах, содержащих 1,8-диокси-2-(2′-оксиазобензол)- -нафталин-дисульфонат натрия и ионы кальция, стронция или бария.
2. В растворах образуются комплексы CaR^{6-}_2, SrR^{6-}_2 и BaR^{6-}_2, кон- нты нестойкости которых соответственно равны: $5{,}3 \cdot 10^{-10}$; $7{,}7 \cdot 10^{-8}$ и 10^{-6}.
3. Прочность комплексов убывает в соответствии с уменьшением элек- отрицательности ионов в ряду $Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$.

Харьковский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила
28.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

В. Н. Толмачев, Г. Г. Ломакина, Ж. физ. химии, 31, 1027, 1957.
В. Н. Толмачев, Г. Г. Ломакина, Ж. физ. химии, 31, 1600, 1957.
В. Н. Толмачев, Г. Г. Ломакина, Ж. физ. химии, 33, 808,1959.
В. Н. Толмачев, Тр. Хим. факультета и Н.-и. ин-та химии Харьковск. гос. ун-та, 12, 83, 1954.
R. Bell, J. Prue, J. Chem. Soc., 362, 1949.
F. Gimblet, C. Monk, Trans. Faraday, Soc. 50, 965, 1954.
Н. П. Комарь, Тр. Хим. факультета и Н.-и. ин-та химии Харьковск. гос.ун-та, 12, 64, 1954.

SPECTROPHOTOMETRIC INVESTIGATION OF THE INTERACTION OF SODIUM 1.8-DIOXY-2-(2′-OXYAZOBENZENE)-3.6-NAPHTHALENE DISULPHONATE AND CALCIUM, STRONTIUM AND BARIUM IONS

V. N. Tolmachev and *G. G. Lomakina* *(Kharkov)*

Summary

The interaction of calcium, strontium and barium ions with sodium 1.8-dioxy-2- -oxyazobenzene)-3.6-naphthalene disulphonate has been investigated with the aid a spectrophotometric method. At pH 9 CaR_2^{6-}, SrR_2^{6-} and BaR_2^{6-} are formed with stability constants respectively equal to $5.3 \cdot 10^{-10}$, $7.7 \cdot 10^{-8}$ and $7 \cdot 10^{-6}$.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 10

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА

С. Я. Пшежецкий, Н. М. Морозов, С. А. Каменецкая, В. Н. Сирятская и Е. И. Грибова

Реакция разложения озона $2O_3 \rightarrow 3O_2$ представляет интерес для хими ческой кинетики в связи с тем, что можно было предполагать на основа нии данных по фотохимическому разложению наличие в этой реакции энергетических цепей, носителем которых является возбужденная моле кула кислорода. Квантовый выход фотохимической реакции в газовой фаз в большинстве случаев больше двух; в жидком озоне, как установили А. В. Панкратов и С. Я. Пшежецкий [1], квантовый выход достигает 20

В результате исследований кинетики термического разложения озона проведенных главным образом в 30-х годах, вопрос о механизме это реакции не получил достаточной ясности. Это относится, в частности, энергии активации, для которой в различных работах получены значени от 23 до 31 *ккал*. Открытым также оставался вопрос о том, почему пред экспоненциальный множитель константы второго порядка превосходи число двойных соударений в $10^2 \div 10^3$ раз. Это объяснялось существование энергетических цепей или участием внутренних степеней свободы в акти вации. Однако оба эти объяснения были неудовлетворительны. Подробн этот вопрос рассмотрен Касселем [2]. В последнее время снова возни интерес к этой реакции, что в значительной мере обусловлено возможно стями применения озона как окислителя. Кинетике термического разло жения озона посвящена работа Бенсона и Эксворти [3], которая, однак не вносит ничего существенно нового в вопрос о механизме этой реакци Опубликовано также несколько исследований по воспламенению и ра пространению пламени в озоне [4, 5] и по разложению озона на повер ностях [6—8].

Задачей настоящего исследования являлось уточнение механизма тер мического разложения озона и получение более достоверных значени кинетических констант. Для этого кинетика реакции была измерена п очень малых, средних и очень больших концентрациях озона, а также широком интервале температур и при варьировании величины поверхност

Методика измерений

Изучение кинетики термического распада озона проводилось стат ческим методом по изменению давления и динамическим методом (в сл чае разбавленных смесей).

Озон получали в тихом разряде из электролитического кислорода конденсировали при температуре жидкого кислорода. Концентрирован озона производили отгонкой кислорода в вакууме. Откачка производ лась до давления $6 \cdot 10^{-2}$ *мм* рт. ст., что соответствует упругости па жидкого озона при —183° [9]. Озон вводили в предварительно откача ный и нагретый кварцевый цилиндрический сосуд емкостью 286 $см^3$ (уст новка 1). Сосуд обогревали в ультратермостате или в печи с электрич ским обогревом с электронным терморегулятором. Температура измерял изолированной хромель-копелевой термопарой. Скорость реакции изм ряли по приросту давления при помощи стеклянного ложечкового ман метра с чувствительностью 1 *мм* рт. ст. на 60 *мм* шкалы. Мертвое пр странство было небольшим и составляло 1,5% от реакционного объем

Для стабилизации стенок сосуда эта и другие установки наполнялись ›зоном, который оставался в них до полного прекращения распада. Во ›рой статической установке давление измеряли сернокислотным мано-тром. Реакционный сосуд в этой установке был сделан из кварца и имел ьем 103 *см*³ и поверхность 132 *см*². Сосуд предварительно прокаливали и 600° в вакууме и перед каждым опытом дополнительно при 300° в ение 20 мин. Сосуд обогревался в ультратермостате.

Измерение кинетики реакции в смесях с кислородом при малых началь-х концентрациях озона проводилось динамическим методом при ат-сферном давлении в интервале температур от 120 до 170°. Концентрация ›на в исходном газе составляла 1—3 объемн. %. Реакционный сосуд линдрической формы емкостью 100 *см*³ был сделан из кварца и окружен сляной рубашкой. Скорость потока кислорода рассчитывали по элек-ическому току (установка 3).

Изменение концентрации озона определяли йодометрическим методом применением буферного раствора [23]. Для кранов и шлифов во всех гановках применялась смазка из фторированных углеводородов. Было ановлено, что она не оказывает заметного каталитического действия распад озона.

Экспериментальные данные

Измерения скорости распада озона проводились в температурном тервале 70—170° и в интервале давлений 30—760 *мм* рт. ст. при различ-х начальных соотношениях озона и кислорода.

Результаты некоторых типичных опытов, относящихся к разным на-льным условиям, приведены в табл. 1, 2 и 3.

Таблица 1*

°C	Время от начала отсчета, мин.	Давление озона p_{O_3} *мм.* рт. ст.	Давление кислорода p_{O_2} *мм* рт. ст.	Константа 2-го порядка *л/моль* мин.	T°C	Время от начала отсчета, мин.	Давление озона p_{O_3} *мм* рт. ст	Давление кислорода p_{O_2} *мм* рт. ст.	Константа 2-го порядка *л/моль* *мин.*
),6	0	109,4	—	—		1,7	32,1	0,15	4,03
	4,3	108,3	1,7	0,465		12,8	30,1	3,45	4,26
	8,0	107,4	3,1	0,462		32,0	27,2	7,81	4,32
	9,0	107,0	3,7	0,482		54,0	24,4	12,00	4,35
	16,0	105,5	5,9	0,460		84,0	21,3	16,65	4,44
	37,0	101,0	12,7	0,442		125,0	17,5	22,35	4,87
	66,0	96,1	20,0	0,410	119	0	33,1	—	—
	81,0	93,3	24,2	0,416		3,0	30,3	4,2	22,7
	137,0	84,5	37,4	0,420		5,0	28,8	6,5	22,3
),6	0	110,5	—	—		13,0	23,8	13,9	22,2
	1,7	109,4	1,6	1,110		34,8	14,4	28,0	27,4
	3,7	108,1	3,6	1,165		46,5	11,5	32,4	29,6
	7,5	105,9	6,9	1,150		80,0	7,6	38,3	31,2
	18,5	101,2	13,2	0,990		114,0	5,0	42,2	36,8
	34,7	93,5	25,5	1,040	147	0	33,9	—	—
	58,0	85,0	38,2	1,030		1,3	26,7	10,8	158
	158,7	60,7	74,6	1,025		1,7	24,6	14,0	169
	178,5	59,5	76,5	0,955		4,2	18,1	23,7	160
9,5	0	32,4	—	—		5,0	16,7	25,8	159

* Данные получены на установке 1.

В последнем столбце таблицы приведены значения констант, рассчитан-ые по уравнению второго порядка. Как показывают данные, эти констан-ы изменяются в зависимости от отношения озона к кислороду. Уравнение орого порядка сравнительно хорошо выполняется для концентрирован-

Таблица 2*

T° С	Время от начала отсчета, мин.	Давление озона p_{O_3} *мм* рт. ст.	Давление кислорода p_{O_2} *мм* рт. ст.	Константа 2-го порядка *л/моль* мин.
80,2	0	153,0	24,5	—
	8,0	146,0	35,0	0,86
	16,0	140,0	44,0	0,83
	38,0	125,0	66,5	0,83
	52,0	116,0	80,0	0,87
	99,0	92,0	116,0	0,95
90,4	0	172,0	48,0	—
	6,0	155,0	73,5	2,150
	16,0	134,0	105,0	2,440
	28,0	112,0	138,0	2,420
	44,0	94,0	165,0	2,530
	61,0	76,0	192,0	2,490
	85,0	60,0	216,0	2,760
95,4	0	110,0	91,0	—
	6,0	100,0	106,0	3,120
	18,0	80,0	136,0	4,550
	28,5	67,0	156,0	4,580
	37,0	59,0	168,0	4,700
	65,0	40,0	196,0	5,220
100	0	127,0	107,0	—
	6,5	103,0	143,5	7,170
	11,0	90,0	163,0	8,650
	15,0	80,0	178,0	8,450
	23,0	64,0	202,0	8,620
	46,0	38,0	241,0	11,100

* Данные получены на установке 2.

Таблица 3*

T°С	Время пребывания газа в реакционной зоне, мин	Начальные концентрации, *моль/л*		Концентр. озона на выходе $[O_3]_k$ *моль/л*×10	Константа 2-го порядка, *л/моль* мин
		$[O_3]\cdot 10^4$	$[O_2]\cdot 10^2$		
120	4,35	8,65	3,11	7,40	45,0
130	4,16	7,18	3,02	5,32	116,5
140	4,05	7,85	2,95	4,42	244,0
150	3,97	6,40	2,88	2,93	466,0
160	3,86	5,79	2,81	1,80	990,0
150	4,96	3,98	2,88	1,98	511,0
150	6,71	3,94	2,88	1,54	590,0
150	9,96	4,26	2,88	1,32	525,0
150	19,7	6,55	2,88	0,985	440,0

* Данные получены на установке 3.

ных и разбавленных смесей. Для смесей средней концентрации наблюдается регулярный ход константы с изменением состава. Константы не зависят от величины начального давления.

На рис. 1 приведены зависимости логарифма скорости реакции от $1/T$ при одинаковых степенях превращения озона для различных составов смесей *.

* Для смесей, содержащих 2—3 объемн. % O_3, приведена зависимость логарифм[а] константы скорости второго порядка.

Как видно на графике, уравнение Аррениуса хорошо выполняется, цнако, прямые имеют разный наклон для различного содержания озона. аким образом «эффективная» энергия активации зависит от состава сме-і и изменяется примерно от 18 (95—97% O_3) до 27 *ккал* (2—3% O_3).

Реакция разложения озона чувствительна к активной поверхности атализаторов. Однако хорошо тренированные и обработанные кварцевая ли даже стеклянная поверхности мало влияют на гомогенную реакцию.

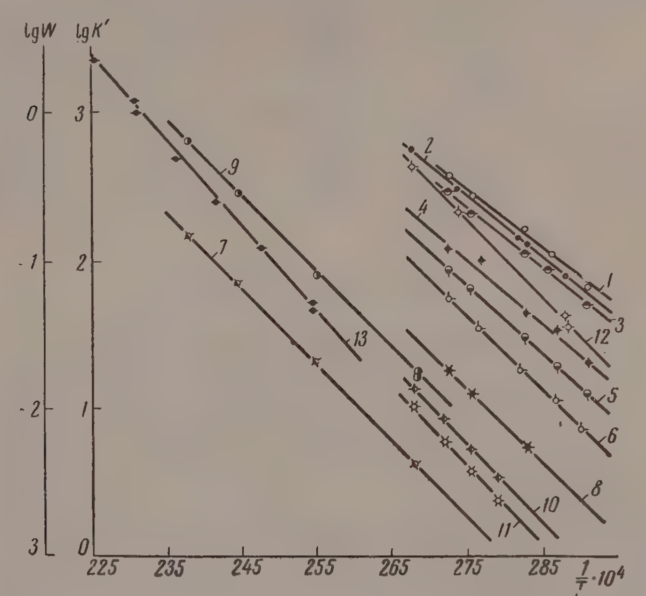


Рис. 1. Зависимость логарифма скорости реакции от $\frac{1}{T}$, *1* — p = 110 *мм* рт. ст., 94,5% O_3, E = 18 300 *ккал*; *2* — p = 40 *мм* рт. ст., 97% O_3, E = 18 800 *ккал*; *3* — p = 112 *мм* рт. ст., 92,5% O_3, E = 19 100 *ккал*; *4* — p = 115 *мм* рт. ст., 85,5% O_3, E = 19 700 *ккал*; *5* — p = 118 *мм* рт. ст., 79% O_3, E = 21 800 *ккал*; *6* — p = 120 *мм* рт. ст., 68,6% O_3, E = 23 000 *ккал*; *7* — p = 33—35 *мм* рт. ст., 64,0% O_3, E = 23 700 *ккал*; *8* — p = 136 *мм* рт. ст., 43,8% O_3, E = 23 000 *ккал*; *9* — p = 33—35 *мм* рт. ст., 30,8% O_3, E = 24 200 *ккал*; *10* — p = 260 *мм* рт. ст., 30% O_3, E = = 24 500 *ккал*; *11* — p = 270 *мм* рт. ст., 20% O_3, E = = 24 500 *ккал*; *12* — p = 167 *мм* рт. ст., 19% O_3, E = =24400 *ккал*; *13*—p=760 *мм* рт. ст., по оси ординат логарифм константы скорости 2-го порядка, концентрация O_3, 2—3 объемн. %, E = 27 000 *ккал*

(ля выяснения роли гетерогенной реакции были проведены опыты с кварцевой насадкой в виде колец диаметром 5 *мм*. Насадку обрабатывали ак же, как реакционный сосуд. Некоторые данные, относящиеся к этим змерениям, приведены в табл. 4. Увеличение отношения поверхности объему в сравнении с пустым сосудом было в 4,7 раза.

Приведенные в табл. 4 величины констант скорости практически совадают с величинами, приведенными в табл. 1 и 2. Таким образом увеличение поверхности в 4,7 раза не изменило скорости реакции. Следовательно, поверхностный распад не играет значительной роли в процессе, можно считать, что полученные величины относятся к гомогенной реакции.

Таблица 4

Отношение поверхности к объему: 6,05 см$^{-1}$

T°C	Время от начала отсчета, мин.	Давление озона p_{O_3}, *мм* рт. ст.	Давление кислорода, p_{O_2}, *мм* рт. ст.	Константа 2-го порядка, *л/моль* мин.
70,2	0	204,0	56,0	—
	11,0	197,0	66,5	0,338
	44,0	182,0	89,0	0,290
	98,0	156,0	128,0	0,328
	196,0	124,0	176,0	0,336
	269,0	108,0	200,0	0,344
95,4	0	134,0	66,0	—
	6,0	118,0	90,0	3,880
	32,0	77,0	152,0	3,980
	48,0	61,0	176,0	4,270
	74,0	41,0	206,0	5,150

Обсуждение результатов

Характерной особенностью реакции разложения озона, на котору до сих пор обращали сравнительно мало внимания, является то, что п мере углубления процесса, т. е. с изменением соотношения между озоно и кислородом, изменяются величины кинетических констант.

Прежде всего это относится к измеряемой энергии активации реакци На рис. 2 приведена зависимость энергии активации от содержания оз на в смеси. На графике нанесены наши данные, а также величины, получе ные другими исследователями. На графике видно, что все величины гру пируются вблизи друг друга и закономерно изменяются в зависимост от состава смеси примерно от 18 до 30 *ккал*. В относительно широко интервале концентраций озона — от 15 до 70% энергия активации пра тически неизменна и составляет 24—24,5 *ккал*. Заметим, что величи энергии активации порядка 29—31 *ккал* получается в основном при о носительно более высоких температурах. Точно так же в зависимости состава смеси меняется и предэкспоненциальный множитель. В табл. приведены соответствующие данные для константы второго порядк

Таблица 5

% O_3	K_0, *л/моль* сек.	Общее давление смеси, *мм* рт. ст.	Литература	% O_3	K_0, *л/моль* сек.	Общее давление смеси, *мм* рт. ст.	Литература
97,0	$9{,}0 \cdot 10^{9}$	40	Наши данные	46,7	$1{,}1 \cdot 10^{13}$	207	[10]
94,5	$3{,}2 \cdot 10^{9}$	110	То же	30,8	$6{,}0 \cdot 10^{12}$	33—35	Наши данные
85,5	$2{,}0 \cdot 10^{10}$	115	»	30,0	$2{,}0 \cdot 10^{13}$	260	То же
84,0	$7{,}0 \cdot 10^{11}$	61,5	[10]	20,0	$2{,}2 \cdot 10^{13}$	270	»
79,0	$4{,}5 \cdot 10^{11}$	118	Наши данные	19,0	$4{,}0 \cdot 10^{13}$	167	»
68,6	$2{,}5 \cdot 10^{12}$	120	То же	7,4	$4{,}0 \cdot 10^{13}$	700	[10]
	$9{,}0 \cdot 10^{12}$	33—35	»	2,0—3,0	$7{,}6 \cdot 10^{14}$	760	Наши данные
64,0	$9{,}3 \cdot 10^{12}$	151	[3]				

Как видно из данных табл. 5, изменение предэкспонента происходи более чем на пять порядков. Число двойных соударений в данных усл виях – порядка 10^{11}. Таким образом в концентрированных смесях пре

споненциальный множитель меньше числа двойных соударений в 10—^{2} раз, а в разбавленных смесях больше числа двойных соударений в ^{2}— 10^4 раз. В интервале концентраций озона от 15 до 70% предэкспоненциальный множитель практически постоянен и больше числа двойных удaрений примерно в 10^2 раз $(1{,}5 \cdot 10^{13}$ *л/мольсек.*).

Изменение эффективной энергии активации и предэкспоненциального ножителя с изменением состава, по-видимому, связано с тем, что по мере менения соотношения между озоном и кислородом в реакционной смеси меняется удельный вес различных ементарных реакций, имеющих разную ергию активации и предэкспоненциьный множитель.

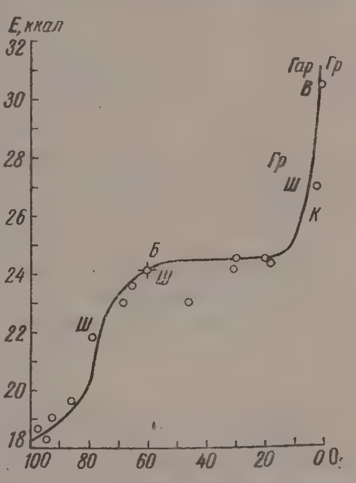


Рис. 2. Зависимость энергии активации от состава смеси. О — наши данные; *Ш* — данные Шумахера и Глиссмана [10]; *Б* — данные Бенсона и Экскорти [3]; *К* — данные Клемента [11]; *Гр.* — данные Гриффита [12]; *В* — данные Вульфа и Толмана [13]; *Гар* — данные Гарвина [14]; *М* — данные Маркевича [6, 7]

Рассмотрим наиболее вероятные элентарные реакции, из которых состоит роцесс:

1. $O_3 + O_3 \rightarrow 3O_2$;
2. $O_3 + M \rightarrow O_2 + O + M$;
3. $O + O_3 \rightarrow 2O_2$;
4. $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$.

М — может обозначать молекулу O_3 и O_2, либо любого инертного газа. роме того, М может обозначать поверхсть; если в реакциях 1 и 3 образуются збужденные молекулы O_2, то возможна ергетическая цепь, состоящая из реаки

5. $O^*_2 + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + O$,

реакции 3. Тогда будут играть роль таке процессы дезактивации.

6. $O^*_2 + M \rightarrow O_2 + M$.

Бимолекулярная реакция 1, по-видиму, требует меньшей энергии активии, чем реакция 2. Для последней ергия активации должна быть не ньше, чем 24 *ккал/моль*. Хорошая вылняемость уравнения 2-го порядка я концентрированного озона и величина энергии активации —20 *ккал*, по-видимому, обусловлены преобладанием элементарной акции 1 в начальной стадии разложения чистого озона. Предэкспоненальный множитель для концентрированных смесей порядка 10^9— 10^{10}, е. на 1—2 порядка меньше числа двойных соударений, также сооттствует обычному значению стерического фактора для такого рода реакй — порядка 10^{-1}— 10^{-2}. Параллельно с реакцией 1 в чистом или очень нцентрированном озоне может происходить реакция 2, где М будет обозчать молекулу озона. Однако этот процесс при низких температурах, -видимому, менее эффективен, чем реакция 1, так как требует большей ергии активации. По мере образования кислорода и уменьшения концентрации озона реакция 2 начинает играть все большую роль. Это придит к увеличению эффективной энергии активации, что и наблюдается опыте. При достижении содержания O_2 15—20% реакция 2, идущая и соударениях молекулы озона с молекулой кислорода, по-видимому, чинает преобладать.

Если в процессе 3 образуются возбужденные молекулы кислорода, то еобладание направления 2—3 над процессом 1 будет еще более значильным. Благодаря участию возбужденных молекул O_2 (реакция 5) фективная энергия активации может быть несколько ниже. При очень

малых концентрациях озона реакция 1 практически перестает играть з метную роль. В этих условиях также более эффективны и процессы де активации возбужденных молекул O_2. Это должно привести к еще бол шему возрастанию эффективной энергии активации, что и наблюдаетс для смесей, содержащих 2—3% озона.

Уравнение скорости реакции, учитывающее энергетические цепи, бы выведено методом стационарных концентраций Шумахером и Глиссма ном [10]. Приведенной выше схеме соответствует следующее уравнен скорости реакции, которое несколько проще уравнения, данного в р боте [10]:

$$V = -\frac{d[O_3]}{dt} = 2k_1[O_3]^2 + \frac{2k_2\left[1+\frac{k_6}{k_5}\right][M][O_3]}{\frac{k_6}{k_5}+\frac{k_4}{k_3}\left[1+\frac{k_6}{k_5}\right]\frac{[O_2][M]}{[O_3]}};\quad (1)$$

k_i — константы соответствующих элементарных стадий. При $[O_2]\approx$ если реакция 2 за счет соударений с озоном не имеет места:

$$V \approx 2k_1[O_3]^2. \quad (2)$$

По уравнению (2) можно приближенно определить величину k_1 и данных, относящихся к начальной стадии реакции при низких темпер турах. Если же происходит параллельно реакция 2:

$$O_3 + O_3 \rightarrow O_3 + O_2 + O,$$

и следующие за ней реакции 3 и 4, но не играют роли процессы во буждения, то уравнение скорости реакции также будет соответствоват второму порядку:

$$V \approx 2(k_1+k_2)[O_3]^2. \quad (3)$$

Уравнение (3) должно выполняться при повышенных температурах. П $O_2\approx 0$, но $M \gg O_3$, что соответствует, например, сильному разбавлени инертным веществом, уравнение (1) переходит в уравнение 1-го порядк

$$V \approx 2k_2[M][O_3]. \quad (4)$$

Уравнение (4) выполняется при распаде озона и в водных растворах [15 в растворе четыреххлористого углерода [16], а также на поверхност при малых давлениях [8].

При $[O_2] \gg [O_3]$ уравнение (1) также переходит в уравнение второ порядка, но с более сложной «константой второго порядка»:

$$V \approx \left[2k_1 + \frac{2k_2\cdot k_3}{k_4[O_2]}\right][O_3]^2. \quad (5)$$

Полагая $O_2\approx$ const, имеем для кажущейся константы 2-го порядка сл дующее выражение:

$$k' = 2k_1 + \frac{2k_2k_3}{k_4[O_2]}. \quad (6)$$

Мы получили для k_1 из данных для начального периода реакции п уравнению (2) при температурах до 100° следующее выражение:

$$k_1 = 4{,}5\cdot 10^9 e^{-18800/RT}\ \text{л/моль сек}. \quad (7)$$

Отношение k_2/k_4 представляет собой константу равновесия реакци $O_3 \rightleftarrows O_2 + O$. Согласно [17]

$$K = \frac{k_2}{k_4} = 7{,}7\cdot 10^4\, e^{-24600/RT}. \quad (8)$$

Исходя из данных для k', приведенных в табл. 3, и приняв для k величины, вычисленные из опытных данных по уравнению (7), а дл

$/k_4$—значения, рассчитанные по уравнению (8), мы рассчитали величины k_3 для различных температур.

На рис. 3 приведена зависимость $\lg k_3$ от $1/T$. Для энергии активации реакции (3) получается 5±1 *ккал*. Шумахер [18] оценил энергию активации этой реакции в 4—6 *ккал*.

Энергия активации реакции (4) по различным оценкам близка к нулю [19—21]. Тогда энергия активации реакции (2) будет 25 *ккал*. В табл. 6 приведены вычисленные нами величины предэкспоненциального множителя и энергии активации основных элементарных реакций.

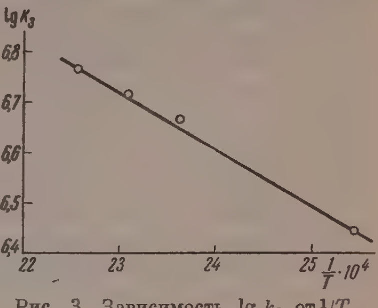


Рис. 3. Зависимость $\lg k_3$ от $^1/T$

Рассмотрим вопрос о возможных причинах наблюдаемого превышения предэкспоненциального множителя кажущейся константы второго порядка уравнения (5) над числом двойных соударений, а также причины, по которой энергия активации для разбавленных смесей получается больше 25 *ккал*. При относительно высоких температурах, в условиях выполняемости уравнения (5) $k_1 < k_2k_3 / k_4 [O]_2$ и, следовательно, $k' = 2k_2k_3 / k_4 [O_2]$. Подставляя величины k_3 и k_2/k_4 и $[O_2]$, получаем

$$K = \frac{2 \cdot 7{,}7 \cdot 10^4 e^{-24600/RT} 2{,}3 \cdot 10^9 e^{-5000/RT}}{3 \cdot 10^{-2}} = 1{,}85 \cdot 10^{16} e^{-29600/RT}, \qquad (9)$$

Таким образом для разбавленных смесей получается предэкспоненциальный множитель кажущейся константы второго порядка больше числа двойных соударений в 10^4— 10^5 раза. Таким образом в случае разбавленных смесей не имеет места бимолекулярная реакция, и константа второго порядка в действительности является сочетанием констант элементарных стадий. Этим же объясняется и величина кажущейся энергии активации порядка 27—31 *ккал*. Таким образом превышение предэкспоненциального множителя константы второго порядка над числом двойных соударений может быть объяснено без предположения о наличии энергетических цепей или участии в активации внутренних степеней свободы, как это предполагалось в работе [22].

Таблица 6

Элементарная реакция	k_0, *л/моль сек.*	*E, ккал*
$O_3 + O_3 \rightarrow 3O_2$	$4{,}5 \cdot 10^9$	18 — 19
$M + O_3 \rightarrow O_2 + O + M$	—	25 — 26
$O + O_3 \rightarrow 2O_2$	$2{,}3 \cdot 10^9$	5,0

Если не предполагать наличия энергетических цепей, то вместо уравнения (1) получается следующее уравнение скорости реакции:

$$V = 2k_1[O_3]^2 + \frac{2k_2 [M] [O_3]}{1 + \frac{k_4}{k_3} \frac{[O_2] [M]}{[O_3]}}, \qquad (10)$$

Уравнение (10), так же как и уравнение (1), в предельных случаях переходит в уравнения (2), (3) и (4).

Поверхностная реакция, по-видимому, почти всегда имеет место при термическом разложении, но ее удельный вес в общем процессе сильно зависит от свойств поверхности. Этим, вероятно, объясняется различная оценка роли поверхности в реакции разложения озона в различных работах. По-видимому, гетерогенная реакция первого порядка. На это указывают данные работы [8]. Первый порядок был получен также нами для

разложения озона на окиси серебра. Однако истолкование этого результата в работе [8] на основе представления о рекомбинации атомов кислорода на поверхности нам кажется мало обоснованным. Более убедительны данные Маркевича [6, 7], полученные им при помощи метода дифференциального калориметрирования, из которых следует вывод о том, что гетерогенная реакция эндотермическая и представляет собой процесс $O_3 \rightarrow O_2 + O$ с выходом атома кислорода в объем.

Рекомбинация атомов кислорода на поверхности не является превалирующим процессом и даже может быть незначительна.

В то же время, как показали наши опыты, очень хорошо оттренированная и длительно обработанная озоном кварцевая поверхность не катализирует разложения озона. Поэтому малая величина энергии активации для разложения чистого озона не может быть обусловлена наличием гетерогенной реакции. Если бы это было так, то мы наблюдали бы различие в величинах энергии активации при разных давлениях. Однако, как видно из приведенных данных, этого не наблюдается.

Полученные данные были использованы нами для вычисления критических условий воспламенения озона. Расчет на основании тепловой теории воспламенения привел к хорошему согласию с опытными данными [24].

Выводы

1. Исследована кинетика термического разложения озона. Установлено, что эффективная энергия активации реакции изменяется в пределах от 18 до 30 *ккал/моль* в зависимости от глубины превращения или начального состава смеси, что связано с изменением удельного веса различных элементарных стадий, обусловливающих разложение озона.

2. Уравнение кинетики реакции выражает сложную зависимость скорости реакции от состава смеси. Однако в предельных случаях очень больших и очень малых концентраций выполняется в удовлетворительном приближении уравнение второго порядка.

3. Предэкспоненциальный множитель константы второго порядка также регулярно изменяется с изменением состава. Для чистого озона или его очень больших концентраций он меньше числа двойных соударений на 1—2 порядка; при малых концентрациях озона он превышает число двойных соударений на несколько порядков. Это также обусловлено изменением соотношения между элементарными стадиями с изменением состава и тем, что в этих условиях реакция не является строго бимолекулярной.

4. Экспериментальные данные не дают указаний на значительную роль энергетических цепей при термическом разложении озона.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
31.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Панкратов и С. Я. Пшежецкий, Ж. физ. химии 32, 1605, 1958.
2. Л. С. Кассель, Кинетика гомогенных газовых реакций. Химтеоретиздат, 1937.
3. Sidney W. Benson and Arthur E. Axworthy, J. Chem. Phys., 26, № 6, 1718, 1957.
4. A. J. Streng and A. V. Grosse, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1517, 1957.
5. G. Cook, E. Spadinger, A. Kiffer, Eh. Klumpp, Industr. Engng Chem., 48, 736, 1956.
6. А. М. Маркевич, Ж. физ. химии, 30, 735, 1956.
7. Н. А. Клейманов и А. М. Маркевич, Докл. АН СССР, 110, 105, 1956.
8. Harteck, Dondes, J. Chem. Phys., 21, 2241, 1953.
9. Jenkins, Di Paolo, J. Chem. Phys., 25, № 2, 296, 1956.
10. A. Glissmann u H. J. Schumacher, Z. phys. chem., B 21, 323, 1933.
11. Clement, Ann. Physik, 14, 341, 1914.

N. Belton, O. Griffith, Mc Keown, J. Chem. Soc., 128, 3153, 1926.
Tolman a. Wulf, J. Amer. Chem. Soc., 49, 1650, 1927.
D. Garvin, J. Amer. Chem. Soc., 76, № 6, 1523, 1954.
Ritchic, Proc. Roy. Soc., A146, 846, 1934.
K. Sennewald, Z. phys., Chem., A164, 305, 1933.
Nalt. Bur. Standards Tubles Circular № 500.
Schumacher, Z. phys. Chem.. (B), 17, 405, 1932.
Grot, Z. phys. Chem., B37, 315, 1937.
И. С. Ениколопян и А. Б. Налбандян. Сборник работ «Кинетика цепных реакций окисления», Изд-во АН СССР, 1950, стр. 38.
Уотерс, Химия свободных радикалов, ИИЛ, 1948, стр. 107.
Schumacher u. Sprenger, Z. phys. Chem. (B), 6, 446, 1929.
Н. М. Морозов, Ж. аналит. химии (в печати).
С. А. Каменецкая, С. Я. Пшежецкий, Ж. физ. химии 32, 1122, 1958.

KINETICS OF *THE* THERMAL DECOMPOSITION OF OZONE

***S. Ya. Pshezhetskiĭ, N. M. Morozov, S. A. Kamenetskaya, V. N. Siryatskaya* and *E. I. Gribova* (*Moscow*)**

Summary

A study has been made of the thermal decomposition of ozone. It has been established that the effective activation energy of the reaction changes within the limits 18—30 kcal/mole depending upon the depth of conversion or initial composition of the mixture, which is connected with change in the ratio between the various elementary stages comprising the decomposition process.

The kinetic equation of the reaction reveals a complicated dependence of the reaction rate on the mixture composition. However in the limiting cases of very large and very small concentrations the second order equation holds to a satisfactory approximation.

The second order preexponential factor also changes regularly with change in composition. For pure ozone or its very large concentrations it is less by 1—2 orders than the number of binary collisions. At small concentrations it exceeds the number of binary collisions by several orders. This is also due to the change in ratio between the elementary stages with change in composition.

The experimental data give no indication as to the considerable part played by energy chains in the thermal decomposition of ozone.

ТЕОРИЯ ДИФФУЗИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПОРИСТЫХ ТЕЛ

I. УРАВНЕНИЯ КИНЕТИКИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ

Г. А. Аксельруд

Процессы извлечения веществ из твердых пористых сред получили широкое распространение в промышленности. Немало примеров реализаци этих процессов дают пищевая, химическая, горнодобывающая и други отрасли промышленности. Широко известны такие процессы, как извлечение сахара из свекловичной стружки. извлечение различных масе из семян; эти и аналогичные им процессы именуются экстрагированием Химическая промышленность, в особенности производство минеральны солей использует в качестве первого этапа процесс выщелачивания, т. е извлечение растворимых компонентов из минерального сырья водой ил водными растворами солей.

Несмотря на ряд существенных различий, которые несомненно имеются, все упомянутые процессы обладают большой степенью общности точки зрения кинетики их протекания. Если рассматриваемый процес извлечения не осложнен химической реакцией на границе фаз, то скорост процесса определяется скоростью диффузии извлекаемого вещества Простое рассмотрение механизма движения вещества указывает на существование двух последовательных этапов этого движения. Первый этап — перенос вещества внутри пористого тела к его границам. Механизмом этог переноса может быть молекулярная диффузия, ослабленная наличием твердого скелета, но описываемая законом Фика и основанным на этом законе дифференциальным уравнением диффузии. Первый этап (внутренняя диффузия) подвергался изучению различными исследователями П. М. Силин [1] в 1923 г. впервые применил закон диффузии Фика для объяснения кинетики извлечения сахара. В дальнейшем развитие аналитической теории диффузии находилось в тесной связи с решением дифференциального уравнения диффузии. А. В. Лыков в 1941 г. и в последующие годы дал систематическое изложение теории внутренней диффузи [2, 3]. Дифференциальное уравнение нестационарной внутренней диффузии, разумеется, одинаково для всех случаев внутренней диффузии, и конкретные различия в способе проведения процесса математически выглядят как различия краевых условий, которым должна удовлетворит искомая функция. При формулировке краевых условий следует задат концентрацию извлекающей жидкости на границе пористого тела. Эта концентрация не может быть принята постоянной, так как целью извлечения является получение раствора вещества с все возрастающей во времени концентрацией. Нельзя также считать концентрацию на границе тела наперед заданной функцией времени, так как накопление вещества в извлекающей жидкости тесно связано с отдачей вещества пористыми телами. Отсюда ясно, что граничное условие должно быть задано в виде некоторого балансового уравнения, в котором концентрация окружающей жидкости находилась бы в связи со средней концентрацией в пористых частицах. Вторым этапом перемещения вещества является переход вещества с поверхности пористой частицы в основную массу жидкости (внешняя диффузия).

Раньше рассмотрение внешней диффузии не считалось необходимым. редполагалось, что только внутренняя диффузия лимитирует процесс, вляясь наиболее медленной стадией. Такое допущение, действительно равдывающееся во многих случаях, основывалось на том факте, что в ижущейся жидкости перенос вещества осуществляется значительно тенсивнее, чем в неподвижной. Отсюда, однако, следует, что внешняя ффузия зависит от скорости перемещения жидкости относительно часцы, или, точнее, от гидродинамической обстановки обтекания частицы.

В практике извлечения известны случаи, когда игнорировать роль ешней диффузии невозможно.

Несмотря на большую сложность механизма внешней диффузии его учение значительно продвинулось вперед, благодаря работам В. Г. Левича [4], установившего физико-математический аппарат для изучея этого явления. Некоторые конкретные результаты можно найти такэ и в работах автора [5—7].

Дифференциальное уравнение и краевые условия

Предметом нашего изучения является пористое тело, поры которого полнены жидкостью, содержащей вещество в растворенном виде. Если змер пор достаточно мал, то жидкость, заключенная в них, практиче- и неподвижна, и диффузия вещества внутри тела будет описываться фференциальным уравнением:

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_2}{\partial z^2}\right), \quad (1)$$

— концентрация вещества в жидкости, содержащейся в пористом теле.

Твердый остов пористого тела будет уменьшать не только подвижость жидкости, но и скорость переноса вещества в пределах пористого ла [8]. Мерой такого ослабления диффузии послужит разница между эффициентом свободной диффузии и коэффициентом «стесненной» диффузии D, который, таким образом, является функцией строения пористого ла. В основе материала, изложенного в данной статье, лежат два допуения:

1) система пористых тел, из которых извлекается вещество, монодисэрсна;

2) пористые тела однородны и изотропны с точки зрения диффузионго переноса вещества; концентрация вещества в каждой точке пористого тела определяется уравнением (1).

В одних случаях такие допущения оправданы; в других — не соответвуют действительности, поэтому в последующих статьях мы последоательно откажемся вначале от первого, а затем и от второго допущений.

Приступим к составлению краевых условий. Начальное условие соответствует распределению концентраций в момент $t = 0$:

$$c_2(x, y, z, 0) = c_0.$$

Условие на границе пористого тела запишется в виде известного уравения [3]:

$$-D\left(\frac{\partial c_2}{\partial n}\right)_{п} = k(c_{2п} - c_1), \quad (2)$$

— нормаль к поверхности тела; $c_{2п}$ — концентрация вещества на поверхости; c_1 — концентрация вещества в массе извлекающей жидкости; k — оэффициент массоотдачи.

Входящая в приведенное уравнение концентрация c_1 зависит от споэба проведения процесса извлечения.

П е р и о д и ч е с к о е и з в л е ч е н и е. В этом процессе вся жидость (W объемных единиц) находится в непрерывном контакте со всеми астицами (объем пор во всех частицах V). Наиболее часто такой процесс

осуществляется в аппарате с мешалкой. Средняя концентрация жидкост в порах c_2 непрерывно уменьшается, а концентрация вещества в извле кающей жидкости c_1 возрастает. Уравнение материального баланса зап шется в виде:

$$V(c_0-\bar{c}_2)=W(c_1-c_н);$$

для любого момента времени. $c_н$ — начальная концентрация извлекак щей жидкости. Иначе:

$$\beta=\frac{V}{W};\ c_1=c_н+\beta(c_0-\bar{c}_2). \quad (3$$

Прямоточный процесс (иллюстрируется рис. 1) характе ризуется одинаковым направлением движения твердой и жидкой фа

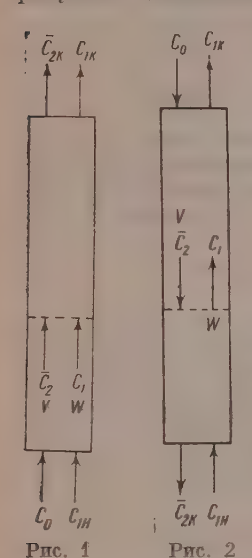


Рис. 1 Рис. 2

Введя обозначения: W — объем жидкости, пос тупающей в единицу времени в прямоточный аппа рат; V — объем пор твердой фазы, поступающей в единицу времени в аппарат; $c_{1н}$ — начальная кон центрация извлекающей жидкости; придем к урав нению материального баланса

$$V(c_0-\bar{c}_2)=W(c_1-c_{1н});$$

$$c_1=c_{1н}+\beta(c_0-\bar{c}_2). \quad (4$$

Противоточный процесс (иллюстрируетс рис. 2) характеризуется противоположным напра лением движений твердой и жидкой фаз, что дае возможность достичь высоких концентраций c_{1k} пр низких остаточных концентрациях $\bar{c}_{2k}$ в пористы частицах.

Имея в виду обозначения рис. 2, придем уравнению

$$V(c_0-\bar{c}_2)=W(c_{1k}-c_1); \quad (5$$

$$c_1=c_{1k}-\beta(c_0-\bar{c}_2).$$

Балансовые уравнения (3), (4), (5) можно представить в виде одног уравнения

$$c_1=c_m+\beta(c_0-\bar{c}_2); \quad (6$$

для периодического извлечения $c_m=c_н$ и $\beta>0$;
для прямоточного процесса $c_m=c_{1н}$ и $\beta>0$;
для противоточного процесса $c_m=c_{1k}$ и $\beta<0$.

Условие на границе (2) принимает вид:

$$-D\left(\frac{\partial c_2}{\partial n}\right)_п=k[(c_{2п}-c_m)-\beta(c_0-\bar{c}_2)]. \quad (7$$

В качестве дополнительных условий следует использовать уравнения

$$\left(\frac{\partial c_2}{\partial x}\right)_{x=0}=0;\quad \left(\frac{\partial c_2}{\partial y}\right)_{y=0}=0;\quad \left(\frac{\partial c_2}{\partial z}\right)_{z=0}=0;$$

которые вытекают из симметричности кривой распределения концентра ции в пористом теле.

Условие на границе тела может быть преобразовано при помощ безразмерных величин

$$\varphi=\frac{n}{R};\quad \mathrm{Bi}=\frac{kR}{D};$$

R — характерный размер пористого тела

$$-\left(\frac{\partial c_2}{\partial \varphi}\right)_{\varphi=1} = \mathrm{Bi}\,[(c_{2п} - c_m) - \beta(c_0 - \bar{c}_2)]. \quad (8)$$

Диффузионный критерий Био является функцией гидродинамической обстановки обтекания твердого тела жидкостью [5—7]. Могут быть созданы условия, при которых

$$\mathrm{Bi} \to \infty$$

и условие (8) превращается в условие

$$c_{2п} = c_1 = c_m + \beta(c_0 - \bar{c}_2).$$

Уравнения кинетики извлечения

1. Извлечение из пластинчатых форм

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2};\; c_2 = f(x, t);$$

$$c_2(x, 0) = c_0;\; \left(\frac{\partial c_2}{\partial x}\right)_{x=0} = 0;$$

$$-D\left(\frac{\partial c_2}{\partial x}\right)_{x=R} = k[(c_{2п} - c_m) - \beta(c_0 - \bar{c}_2)].$$

Введем безразмерные величины:

$$\varphi = \frac{x}{R};\; \tau = \frac{Dt}{R^2} \quad \mathrm{Bi} = \frac{kR}{D};$$

R — половина толщины пластины;

$$\frac{\partial c_2}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c_2}{\partial \varphi^2}; \quad c_2 = f(\varphi, \tau);$$

$$c_2(\varphi, 0) = c_0;\; \left(\frac{\partial c_2}{\partial \varphi}\right)_{\varphi=0} = 0;$$

$$-\left(\frac{\partial c_2}{\partial \varphi}\right)_{\varphi=1} = \mathrm{Bi}\,[(c_{2п} - c_m) - \beta(c_0 - \bar{c}_2)].$$

Решение выполняется операционным методом. Определим вначале изображения искомых функций

$$F(\varphi, p) = \int_0^\infty e^{-p\tau} c_2(\varphi, \tau)\, d\tau;\; T(p) = \int_0^\infty e^{-p\tau} c_1(\tau)\, d\tau.$$

Применяя преобразование Лапласа к дифференциальному уравнению, придем к обыкновенному дифференциальному уравнению [учитывая $c_2(\varphi, 0) = c_0$]

$$pF - c_0 = \frac{d^2 F}{d\varphi^2},$$

имеющему решение

$$F = \frac{c_0}{p} + A_1 \operatorname{sh}\sqrt{p}\varphi + A \operatorname{ch}\sqrt{p}\varphi.$$

Применяя условие $(dF/d\varphi)_{\varphi=0} = 0$ получим

$$F = \frac{c_0}{p} + A \operatorname{ch}\sqrt{p}\varphi.$$

Среднее по пластине значение величины F найдется

$$\overline{F} = \frac{\int\limits_{-1}^{+1} F d\varphi}{2} = \frac{c_0}{p} + A \frac{\operatorname{sh} \sqrt{p}}{\sqrt{p}}.$$

Постоянная A определяется еще неиспользованным граничным условием, которое в результате преобразования примет вид:

$$-\left(\frac{dF}{d\varphi}\right)_{\varphi=1} = \mathrm{Bi} \left[\left(F_п - \frac{c_m}{p}\right) - \beta\left(\frac{c_0}{p} - \overline{F}\right)\right];$$

$$A = \frac{-\mathrm{Bi}\,(c_0 - c_m)}{p\left[\left(\operatorname{ch}\sqrt{p} + \beta\frac{\operatorname{sh}\sqrt{p}}{\sqrt{p}}\right)\mathrm{Bi} + \sqrt{p}\operatorname{sh}\sqrt{p}\right]}.$$

Искомые изображения примут вид:

$$\frac{\frac{c_0}{p} - F}{c_0 - c_m} = \frac{\mathrm{Bi}\operatorname{ch}\sqrt{p}\,\varphi}{p\left[\left(\operatorname{ch}\sqrt{p} + \beta\frac{\operatorname{sh}\sqrt{p}}{\sqrt{p}}\right)\mathrm{Bi} + \sqrt{p}\operatorname{sh}\sqrt{p}\right]};$$

$$\frac{\frac{c_0}{p} - T}{c_0 - c_m} = \frac{\mathrm{Bi}\operatorname{ch}\sqrt{p} + \sqrt{p}\operatorname{sh}\sqrt{p}}{p\left[\left(\operatorname{ch}\sqrt{p} + \beta\frac{\operatorname{sh}\sqrt{p}}{\sqrt{p}}\right)\mathrm{Bi} + \sqrt{p}\operatorname{sh}\sqrt{p}\right]};$$

$$\frac{\frac{c_0}{p} - \overline{F}}{c_0 - c_m} = \frac{\mathrm{Bi}\frac{\operatorname{sh}\sqrt{p}}{\sqrt{p}}}{p\left[\left(\operatorname{ch}\sqrt{p} + \beta\frac{\operatorname{sh}\sqrt{p}}{\sqrt{p}}\right)\mathrm{Bi} + \sqrt{p}\operatorname{sh}\sqrt{p}\right]}.$$

Эти изображения могут рассматриваться как отношения обобщенных полиномов [3], и, следовательно, переход к оригиналам может быть выполнен при помощи теоремы разложения. Окончательно имеем

$$\frac{c_0 - c_2}{c_0 - c_m} = \frac{1}{1+\beta} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\left(\beta - \frac{\mu_n^2}{\mathrm{Bi}}\right)}{\left(\frac{\mu_n^2}{\mathrm{Bi}} - \beta\right)^2 + \mu_n^2\left(\frac{1}{\mathrm{Bi}} + 1\right) + \beta} \frac{\cos\mu_n\varphi}{\cos\mu_n} e^{-\mu_n^2\tau};$$

$$\frac{c_0 - c_1}{c_0 - c_m} = \frac{1}{1+\beta} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\beta}{\left(\frac{\mu_n^2}{\mathrm{Bi}} - \beta\right)^2 + \mu_n^2\left(\frac{1}{\mathrm{Bi}} + 1\right) + \beta} e^{-\mu_n^2\tau};$$

$$\frac{c_0 - \overline{c}_2}{c_0 - c_m} = \frac{1}{1+\beta} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\left(\frac{\mu_n^2}{\mathrm{Bi}} - \beta\right)^2 + \mu_n^2\left(\frac{1}{\mathrm{Bi}} + 1\right) + \beta} \cdot e^{-\mu_n^2\tau}, \tag{9}$$

$\mu_n\,(n = 1, 2, \ldots)$ — корни характеристического уравнения

$$\operatorname{ctg}\mu = \frac{\mu_n}{\mathrm{Bi}} - \frac{\beta}{\mu}.$$

2. Извлечение из шарообразных форм.

Уравнение и краевые условия имеют вид:

$$\frac{\partial c_2}{\partial t}=D\left(\frac{\partial^2 c_2}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial c_2}{\partial r}\right);\quad c_2=f(r,\ t);\quad c_2(r,\ 0)=c_0;\quad \left(\frac{\partial c_2}{\partial r}\right)_{r=0}=0;$$

$$-D\left(\frac{\partial c_2}{\partial r}\right)_{r=R}=k\left[(c_{2п}-c_m)-\beta(c_0-\bar{c}_2)\right].$$

Как и прежде, выведем безразмерные величины:

$$\varphi=\frac{r}{R};\quad \tau=\frac{Dt}{R^2};\quad \mathrm{Bi}=\frac{kR}{D}.$$

Ниже приведены решения, полученные тем же операционным методом:

$$\frac{c_0-c_2}{c_0-c_m}=\frac{1}{1+\beta}+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{2\left(3\beta-\frac{\mu_n^2}{\mathrm{Bi}}\right)}{\left(3\beta-\frac{\mu_n^2}{\mathrm{Bi}}\right)^2+\mu_n^2\left(1-\frac{1}{\mathrm{Bi}}\right)+9\beta}\,\frac{\sin\mu_n\varphi}{\varphi\sin\mu_n}e^{-\mu_n^2\tau};$$

$$\frac{c_0-c_1}{c_0-c_m}=\frac{1}{1+\beta}+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{6\beta}{\left(3\beta-\frac{\mu_n^2}{\mathrm{Bi}}\right)^2+\mu_n^2\left(1-\frac{1}{\mathrm{Bi}}\right)+9\beta}e^{-\mu_n^2\tau};$$

$$\frac{c_0-\bar{c}_2}{c_0-c_m}=\frac{1}{1+\beta}-\sum_{n=1}^{\infty}\frac{6}{\left(3\beta-\frac{\mu_n^2}{\mathrm{Bi}}\right)^2+\mu_n^2\left(1-\frac{1}{\mathrm{Bi}}\right)+9\beta}e^{-\mu_n^2\tau},$$

μ_n $(n=1,\ 2,\ \ldots)$ — корни характеристического уравнения:

$$\operatorname{ctg}\mu=\frac{1}{\mu}+\frac{1}{\frac{3\beta}{\mu}-\frac{\mu}{\mathrm{Bi}}}.$$

3. Извлечение из цилиндрических форм

$$\frac{\partial c_2}{\partial t}=D\left(\frac{\partial^2 c_2}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial c_2}{\partial r}\right);\quad c_2=f(r,\ t);\quad c_2(r,\ 0)=c_0;\quad \left(\frac{\partial c_2}{\partial r}\right)_{r=0}=0;$$

$$-D\left(\frac{\partial c_2}{\partial r}\right)_{r=R}=k\left[(c_{2п}-c_m)-\beta(c_0-\bar{c}_2)\right];$$

R — радиус цилиндра:

$$\varphi=\frac{r}{R};\quad \tau=\frac{Dt}{R^2};\quad \mathrm{Bi}=\frac{kR}{D}.$$

Решение имеет вид:

$$\frac{c_0-c_2}{c_0-c_m}=\frac{1}{1+\beta}+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{2\left(2\beta-\frac{\mu_n^2}{\mathrm{Bi}}\right)}{\mu_n^2+4\beta+\left(2\beta-\frac{\mu_n^2}{\mathrm{Bi}}\right)^2}\,\frac{J_0(\mu_n\varphi)}{J_0(\mu_n)}\cdot e^{-\mu_n^2\tau};$$

$$\frac{c_0-c_1}{c_0-c_m}=\frac{1}{1+\beta}+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{4\beta}{\mu_n^2+4\beta+\left(2\beta-\frac{\mu_n^2}{\mathrm{Bi}}\right)^2}e^{-\mu_n^2\tau};$$

$$\frac{c_0-\bar{c}_2}{c_0-c_m}=\frac{1}{1+\beta}-\sum_{n=1}^{\infty}\frac{4}{\mu_n^2+4\beta+\left(2\beta-\frac{\mu_n^2}{\mathrm{Bi}}\right)^2}e^{-\mu_n^2\tau};$$

μ_n $(n=1,\ 2,\ 3,\ \ldots)$ — корни характеристического уравнения:

$$\frac{J_1(\mu)}{J_0(\mu)}=\frac{1}{\frac{\mu}{\mathrm{Bi}}-\frac{2\beta}{\mu}}.$$

4. Частные случаи

1. С увеличением критерия Bi скорость извлечения увеличивается При $\mathrm{Bi} = \infty$ течение процесса лимитируется только внутренней диффузией.

Уравнения кинетики при этом упрощаются.

Для пластинчатых форм

$$\frac{c_0 - c_2}{c_0 - c_m} = \frac{1}{1+\beta} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\beta}{\mu_n^2 + \beta(1+\beta)} \cdot \frac{\cos \mu_n \varphi}{\cos \mu_n} e^{-\mu_n^2 \tau};$$

$$\frac{c_0 - c_1}{c_0 - c_m} = \frac{1}{1+\beta} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\beta}{\mu_n^2 + \beta(1+\beta)} e^{-\mu_n^2 \tau};$$

$$\frac{c_0 - \bar{c}_2}{c_0 - c_m} = \frac{1}{1+\beta} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n^2 + \beta(1+\beta)} e^{-\mu_n^2 \tau};$$

$\mu_n\ (n = 1, 2, \ldots)$ определяются из уравнения

$$\operatorname{tg} \mu = -\frac{\mu}{\beta}.$$

Для шарообразных форм

$$\frac{c_0 - c_2}{c_0 - c_m} = \frac{1}{1+\beta} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{1{,}5(1+\beta) + \frac{\mu_n^2}{6\beta}} \frac{\sin \mu_n \varphi}{\varphi \sin \mu_n} e^{-\mu_n^2 \tau};$$

$$\frac{c_0 - c_1}{c_0 - c_m} = \frac{1}{1+\beta} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{1{,}5(1+\beta) + \frac{\mu_n^2}{6\beta}} e^{-\mu_n^2 \tau};$$

$$\frac{c_0 - \bar{c}_2}{c_0 - c_m} = \frac{1}{1+\beta} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{1{,}5(1+\beta)\beta + \frac{\mu_n^2}{6}} e^{-\mu_n^2 \tau}$$

$\mu_n\ (n = 1, 2, \ldots)$ определяются из уравнения

$$\operatorname{ctg} \mu = \frac{1}{\mu} + \frac{\mu}{3\beta}.$$

Для цилиндрических форм

$$\frac{c_0 - c_2}{c_0 - c_m} = \frac{1}{1+\beta} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(1+\beta) + \frac{\mu_n^2}{4\beta}} \cdot \frac{J_0(\mu_n \varphi)}{J_0(\mu_n)} e^{-\mu_n^2 \tau};$$

$$\frac{c_0 - c_1}{c_0 - c_m} = \frac{1}{1+\beta} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(1+\beta) + \frac{\mu_n^2}{4\beta}} e^{-\mu_n^2 \tau};$$

$$\frac{c_0 - \bar{c}_2}{c_0 - c_m} = \frac{1}{1+\beta} - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\beta(1+\beta) + \frac{\mu_n^2}{4}} e^{-\mu_n^2 \tau};$$

$\mu_n\ (n = 1, 2, \ldots)$ определяются из уравнения

$$\frac{J_1(\mu)}{J_0(\mu)} = -\frac{\mu}{2\beta}.$$

2. $\mathrm{Bi} = \infty$ и $\beta = 0$. Этот случай предусматривает извлечение весьма большим (по сравнению с твердой фазой) объемом жидкости. Концентра-

ия c_1 при этом остается постоянной. Мы приходим к хорошо известным уравнениям.

Для пластинчатых форм

$$\frac{c_0 - c_2}{c_0 - c_1} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{2}{\mu_n} \cos \mu_n \varphi \, e^{-\mu_n^2 \tau};$$

$$\frac{c_0 - \bar{c}_2}{c_0 - c_1} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n^2} e^{-\mu_n^2 \tau};$$

$$\mu_n = \frac{2n-1}{2}\pi; \; (n = 1, 2, \ldots).$$

Для шарообразных форм

$$\frac{c_0 - c_2}{c_0 - c_1} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{2}{\mu_n} \frac{\sin \mu_n \varphi}{\varphi} e^{-\mu_n^2 \tau}:$$

$$\frac{c_0 - \bar{c}_2}{c_0 - c_1} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{\mu_n^2} e^{-\mu_n^2 \tau};$$

$$\mu_n = \pi n; \; (n = 1, 2, 3).$$

Для цилиндрических форм

$$\frac{c_0 - c_2}{c_0 - c_1} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\mu_n} \frac{J_0(\mu_n \varphi)}{J_1(\mu_n)} e^{-\mu_n^2 \tau},$$

$$\frac{c_0 - \bar{c}_2}{c_0 - c_1} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\mu_n^2} e^{-\mu_n^2 \tau},$$

μ_n — корни уравнения $J_0(\mu) = 0$; $\mu_1 = 2{,}4048$; $\mu_2 = 5{,}5201$; $\mu_3 = 8{,}6537$; $\mu_4 = 11{,}7915$ и т. д.

Рассмотрим уравнение кинетики (9) для противотока и введем дополнительные допущения

1) $\tau > 0{,}1$.

2) β — величина, близкая к единице.

Допущение 1) даст возможность ограничиться первым членом суммы (9), а допущение 2) — представить приближенно первый корень характеристического уравнения в виде:

$$\mu_1^2 = \frac{1 - \beta}{\frac{1}{3} + \frac{1}{\mathrm{Bi}}}.$$

В результате простых преобразований придем к следующему уравнению при $n = 1/\beta$:

$$\frac{n}{n-1} \ln \frac{n - 1 + \frac{\bar{c}_{2k}}{c_0}}{n \frac{\bar{c}_{2k}}{c_0}} = \frac{\tau}{\frac{1}{3} + \frac{1}{\mathrm{Bi}}}. \qquad (10)$$

Известное уравнение П. М. Сплина получится из (10) введением третьего допущения.

3) $\mathrm{Bi} = \infty$; и, следовательно, справедливо при указанных трех допущениях.

В нижеследующих источниках [1, 9, 10] приведены опытные данные, хорошо объяснимые при помощи данных уравнений. Однако во многих случаях существуют значительные расхождения изложенной теории с опытом по причинам, связанным со строением пористых тел. Последнее явится предметом рассмотрения в следующих статьях.

Выводы

1. Уравнения материального баланса практически реализуемых процессов извлечения могут быть использованы в качестве краевых условий для задач диффузионного извлечения.

2. Получены уравнения кинетики извлечения из изотропных в диффузионном отношении тел простейших форм в условиях периодического извлечения, прямотока и противотока.

Львовский политехнический институт

Поступила 31.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. П. М. Силин, Вопросы технологии сахаристых веществ. Пищепромиздат, 1950.
2. А. В. Лыков, Теплопроводность нестационарных процессов, Гостехиздат, М.— Л., 1948.
3. А. В. Лыков, Теория теплопроводности, Гостехиздат, 1952.
4. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика. Изд-во АН СССР, Москва, 1952.
5. Г. А. Аксельруд, Ж. физ. химии, 27, 1446, 1953.
6. Г. А. Аксельруд, Ж. физ. химии, 28, 1726, 1954.
7. Г. А. Аксельруд, Ж. физ. химии, 28, 2107, 1954.
8. L. C. Cady, J. W. Williams, J. Phys. Chem., 39, 87, 1935.
9. D. F. Boucher, J. C. Brier, J. O. Osburn, Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs, 38, 967, 1942.
10. E. L. Piret, R. A. Ebel, C. T. Kiang, W. P. Armstrong, Chem. Engng Progr., 47, 628, 1951.

THEORY OF THE DIFFUSIONAL EXTRACTION OF SUBSTANCES FROM POROUS BODIES

I. EQUATIONS OF EXTRACTION KINETICS

G. A. Akselrud (L'vov)

Summary

The various methods of carrying out extraction processes (batch extraction, cocurrent, countercurrent) are characterized by different material balance equations. The equations may be utilized as limiting conditions during the solving of problems of extraction from diffusionally isotropic bodies. Integration of the differential equation of diffusion together with these limiting conditions leads to kinetic equations specific for each process. The equations are the most general for the simplest geometrical forms since they take account of both internal and external diffusion.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 10

ВЛИЯНИЕ ОЗОНА НА КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА С КИСЛОРОДОМ

Н. А. Славинская и С. А. Каменецкая

В этой работе было исследовано влияние озона на положение предела и период индукции воспламенения спирта с кислородом. Представляло интерес сопоставить критические условия воспламенения спирта с соответствующими данными для углеводородов и, в частности, выяснить роль группы OH при взаимодействии с кислородом и озоном, на основании данных о периоде индукции и положении нижнего предела воспламенения. Было интересно также сопоставить эффективность действия озона на воспламенение спирта и углеводородов [2, 3, 4].

Методика эксперимента

Применявшийся в работе этиловый спирт абсолютировался кипячением в течение 6—7 час. с негашеной известью и перегонкой при 78°C над металлическим натрием. Полученный этиловый спирт имел коэффициент рефракции $n_D^{20}=1{,}3620$. По литературным данным $n_D^{20}= 1{,}3610$ [1].

Методика проведения опытов, а также получение озона и кислорода были такие же, как это описано в [2]. Исследование критических условий воспламенения смесей этанола с кислородом проводилось посредством впуска заранее приготовленной смеси в откачанный нагретый кварцевый реакционный сосуд. Диаметр сосуда был 26,5 *мм*. В опытах с добавками озона этанол и смесь O_2—O_3 вводились в реакционный сосуд раздельно, так как при смешении начиналось медленное взаимодействие озона со спиртом, которое можно было наблюдать по манометру, так же, как это было в случае циклогексана и, особенно, бутилена. Вначале вводился этанол до нужного давления, а затем смесь O_2—O_3.

Для проверки воспроизводимости результатов после опытов с добавками озона вновь проводились опыты по воспламенению этанола с кислородом. Воспроизводимость результатов была удовлетворительная.

Исследование критических условий воспламенения смеси этиловый спирт — кислород

Воспламенение этанола с кислородом ранее не исследовалось. Однако поскольку задачей данной работы являлось изучение влияния озона на воспламенение этой смеси, мы ограничились только одним составом смеси этанол—кислород, содержащей 80% от стехиометрического количества кислорода по реакции:

$$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O. \quad (1)$$

На рис. 1 приведена зависимость критического давления воспламенения смеси этанол — кислород от температуры. Для сопоставления даны кривые для смеси бутана, бутилена и циклогексана с кислородом по данным работ [2, 3, 4].

Как видно на рис. 1, кривая зависимости критического давления воспламенения смеси этанол-кислород от температуры идет круче, чем аналогичные кривые для смесей бутана, бутилена и циклогексана с

кислородом. Точность определения нижнего предела составляла 2—3 *мм* рт. ст. Зависимость критического давления воспламенения смеси этанол-кислород от температуры, так же как и для бутана (2), бутилена (3) и циклогексана (4), удовлетворяет приближенному уравнению тепловой теории воспламенения Н. Н. Семенова [5]:

$$\lg \frac{P}{T} = \frac{A}{T} + B. \qquad (2)$$

Выполняемость уравнения (2) иллюстрируется рис. 2. Значение коэффициента A уравнения (2), вычисленное из угла наклона прямой, равно $A = 4000$; $B = -5{,}84$.

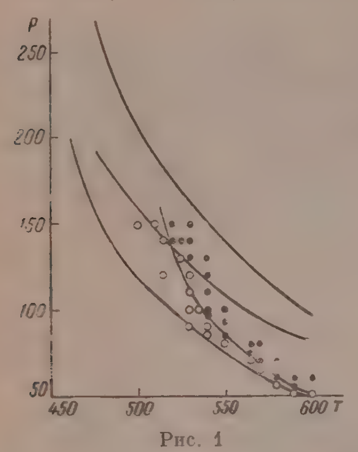


Рис. 1

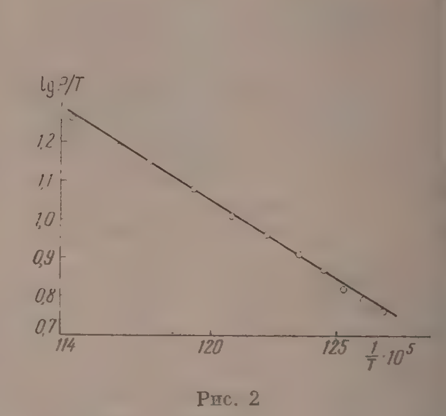


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость нижнего предела воспламенения от температуры: кружки относятся к смеси-кислород: верхняя кривая — смесь бутан-кислород; средняя—бутилен-кислород; нижняя—циклогексан-кислород.

По оси ординат отложена величина суммарного давления в *мм* рт. ст., по оси абсцисс температура °С

Рис. 2. Зависимость $\lg \frac{P}{T}$ от $\frac{1}{T}$.

Периоды индукции воспламенения лежали в пределах от 1 до 4 сек. в зависимости от давления и температуры и были меньше, чем для углеводородов, где они достигали ~15 сек. Полученные величины периодов индукции удовлетворяют приближенному уравнению Н. Н. Семенова

$$\tau p^n e^{-E/RT} \approx \text{const}. \qquad (3)$$

На рис.3 приведена зависимость $\lg \tau$ от $1/T$. Средний угловой коэффициент прямых дает $E = 63{,}3$ *ккал*.

На рис. 4 приведена зависимость $\lg \tau$ от $\lg P$ при постоянных значениях температуры. На графике видно, что опытные данные удовлетворительно ложатся на прямые. Из наклона этих прямых получаем $n = 2{,}26$. Подставляя $n = 2{,}3$ и $A = 4000$ в уравнение $A = \frac{E}{(n+1)R} \lg e$, получаем $E = 62$ *ккал*, что совпадает с приведенной выше величиной E, вычисленной из зависимости периода индукции от температуры.

В табл. 1 приведены значения констант уравнения (3), рассчитанные с величинами $n = 2{,}3$ и $E = 62{,}0$ *ккал*.

Данные, приведенные в таблице, показывают удовлетворительное постоянство величин const.

Таблица 1

Давление смеси, *мм* рт. ст.	Температура, °К	Период индукции, сек.	const. 10^{12}	Давление смеси, *мм* рт. ст.	Температура, °К	Период индукции, сек.	const. 10^{12}
140	793	3,2	2,76				
140	803	2,4	3,28	110	838	0,7	2,54
140	813	1,3	2,80	100	813	2,9	2,90
140	823	0,9	2,75	100	823	1,7	3,02
130	793	4,2	3,04	100	823	1,8	3,20
130	798	3,4	3,10	100	838	0,8	2,83
130	803	2,7	3,10	92	823	2,0	2,90
130	813	1,7	3,10	90	838	1,0	2,82
120	803	3,2	3,14	85	823	2,3	2,83
120	813	1,9	2,94	80	838	1,4	3,00
120	823	1,0	2,76	80	843	1,0	2,40
110	813	2,3	2,97	75	838	1,6	2,91
110	823	1,3	2,98	70	843	1,4	2,43

Величина энергии активации этанола с кислородом, равная 62 *ккал*, значительно больше величин энергии активации реакций углеводородов с кислородом, которые для разных углеводородов близки и составляют 44 *ккал*. Такое различие в энергии активации можно отчасти объ-

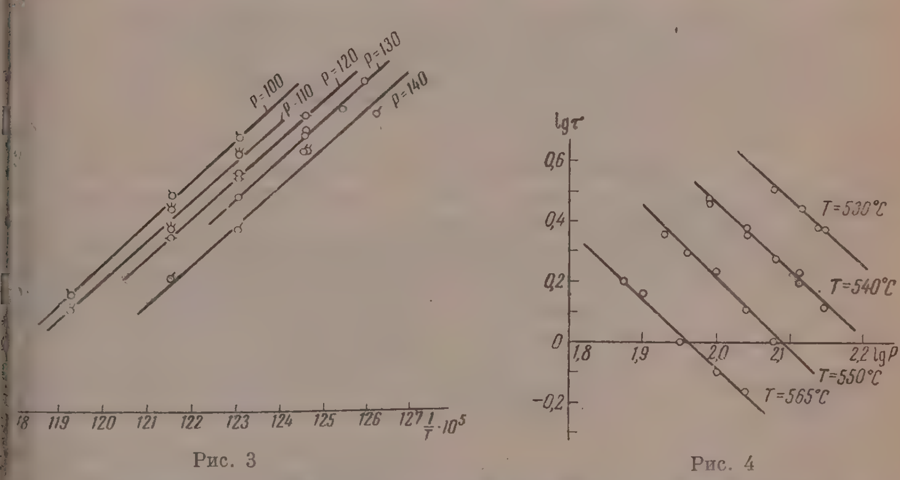


Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Зависимость lgτ от $1/T$ при постоянном давлении: τ — период индукции в секундах; *T* — температура °К

Рис. 4. Зависимость lgτ от lg*P* при постоянной температуре: τ — период индукции в секундах; *P* — давление смеси в *мм* рт. ст.

яснить большей прочностью связи C—H у этана по сравнению с последующими углеводородами парафинового ряда. Так, энергия разрыва связи C—H в этане равна 98 *ккал*, а у высших парафинов составляет 88 *ккал* [6].

Величина энергии активации реакции окисления этана, по данным Н. М. Чиркова и С. Г. Энтелиса [7], составляет 55,6 *ккал*. Е. А. Андреев [8] получил 60,8 *ккал*; при исследовании критических условий воспламенения смеси этан-кислород Тейлор и Рибетт получили $A = 4022$ [9], А. В. Загулин 4900 [10], что соответствует энергии активации 55—68 *ккал*, если величину *n* принять равной двум.

Влияние озона на критические условия воспламенения смеси этанол-кислород

Исследование влияния озона на воспламенение этанола в кислороде проводилось путем частичной замены кислорода озоном в смеси. Составление смеси производилось так, чтобы общее количество атомов кислорода оставалось постоянным и соответствовало принятому соотношению этанола к кислороду. Содержание озона в озоно-кислородных смесях варьировалось от 3 до 15 об.%.

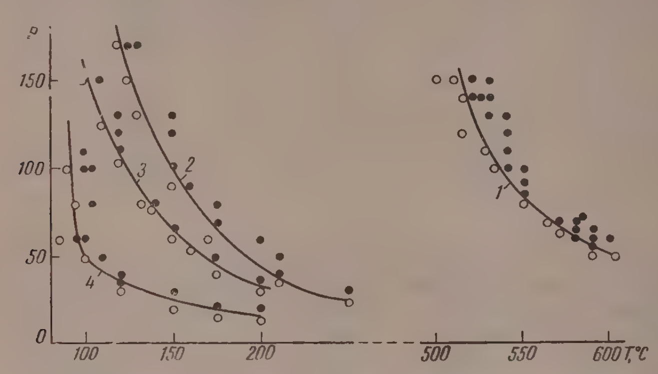


Рис. 5. Зависимость нижнего предела воспламенения от температуры: *1* — этанол-кислород; *2* — 3,52% O_3 в смеси; *3*—5,0% O_3 в смеси; *4*—7,0% O_3 в смеси.
По оси ординат отложено суммарное давление смеси в *мм* рт. ст., по оси абсцисс температура °С

На рис. 5 приведены графики нижнего предела воспламенения для различного содержания озона в смеси. В присутствии озона период индукции был практически не измерим.

На рис. 6 приведена зависимость предельного давления воспламенения от содержания озона для одной температуры. Измерения проводились при 150° С. Как показывает график, озон сильно влияет на величину предельного давления.

Таблица 2

Процент озона в смеси	*n*	*A*	*B*	*E*, *ккал*
0	2,3	4000	—5,84	62,0
3,5	2,3	1567	—4,34	23,8
5,0	2,3	1368	—4,04	20,8
7,0	2,3	1167	—3,97	17,7

На рис. 7 приведены зависимости $\lg \frac{P}{T}$ от $\frac{1}{T}$ для всех изученных смесей, содержащих озон. Экспериментальные данные удовлетворяют линейной зависимости между этими двумя величинами. Из угла наклона прямых получаем величины *A* и *B*. Для того, чтобы оценить значение энергии активации для смесей, содержащих озон, примем для *n* то же значение, что и для смеси этанол-кислород, т. е. $n = 2,3$ *.

В табл. 2 приведены значения коэффициентов и энергии активации для смесей этанол-кислород-озон различного состава, вычисленные по уравнениям (2) и (3).

Как показывает расчет, озон понижает эффективную энергию активации.

На рис. 5 приведены кривые, характеризующие положение нижнего предела для изученных систем. Как показывает график

* В случае бутана введение озона не влияет на значение *n* [2].

...бавление озона понижает температуру воспламенения. Озон влияет ... критические условия воспламенения этанола сильнее, чем циклогексана и бутана, но слабее, чем бутилена. Так, смесь, содержащая 3,5% O_3 ... смеси, при общем давлении 100 *мм* рт. ст., воспламеняется в случае ...анола при 150°, циклогексана при 175° и бутилена при 75°.

Так же как и в случае нафтеновых и парафиновых углеводородов, ...ияние озона, по-видимому, связано, главным образом, не с прямым взаи-

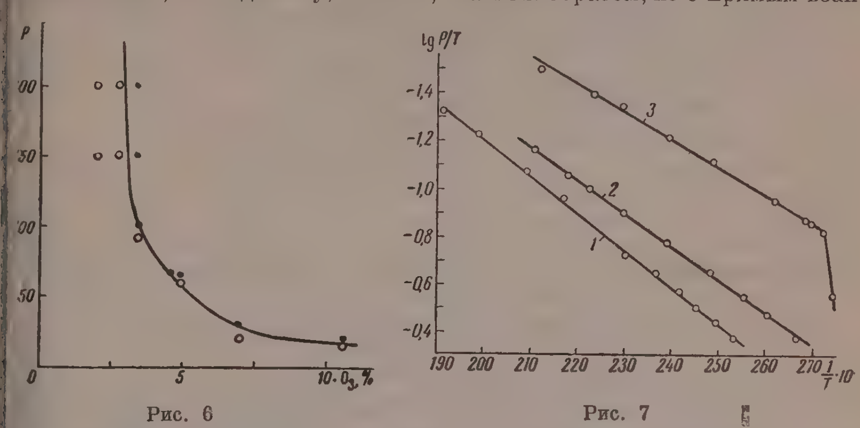


Рис. 6 Рис. 7

...с. 6. Зависимость критического давления воспламенения от содержания озона в озоно-кислородной смеси. Температура опытов 1€0° С.

По оси ординат отложено суммарное давление смеси в *мм* рт. ст.; по оси абсцисс— ...ъемные проценты озона в озоно-кислородной смеси. Зачерненные кружки соответствуют воспламенению, светлые — отсутствию воспламенения

...с. 7. Зависимость $\lg\frac{P}{T}$ от $1/T$ (P в *мм* рт. ст., T в °К): *1*—3,5% O_3 в смеси; *2*—5,0% O_3 в смеси; *3*—7,0 % O_3 в смеси

...действием молекулы озона, а с реакцией атомарного кислорода с моле... ...лой спирта. Резкое увеличение критического давления воспламенения ...я смеси, содержащей 7% O_3 при 90° (рис. 5), наблюдалось нами ранее ...] при температуре 85° для циклогексана. Возможно, что это явление ...язано с тем, что при этих температурах распад озона протекает мед...нно и образуется мало атомарного кислорода.

Выражаем благодарность проф. С. Я. Пшежецкому за ценные советы ...и проведении работы и обсуждении результатов.

Выводы

1. Исследованы критические условия воспламенения этанола с кис...родом в нагретом сосуде и влияние на них озона.

2. Озон значительно понижает температуру и давление воспламенения ...анола, а также период индукции воспламенения.

Действие озона на критические условия воспламенения этанола сла...е, чем при воспламенении бутилена, и сильнее, чем при воспламенении ...тана и циклогексана.

3. Зависимость между температурой и давлением на нижнем пределе ...я всех исследованных смесей находится в согласии с теорией тепло...го воспламенения Н. Н. Семенова.

4. Действие озона, как и в случаях бутана, бутилена и циклогекса..., заключается в снижении эффективной энергии активации.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
31.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник химика т. II, стр. 1035.
2. С. А. Каменецкая, С. Я. Пшежецкий и Н. А. Славинская. Ж. физ. химии, 32, 2430, 1958.
3. Н. А. Славинская, С. А. Каменецкая и С. Я. Пшежецкий, Ж. физ. химии, 33, 45, 1959.
4. Н. А. Славинская, С. А. Каменецкая и С. Я. Пшежецкий, Ж. физ. химии, 33, 271, 1959.
5. Н. Н. Семенов, Успехи физ. наук, т. 13, 251, 1940.
6. M. Szwarze, Chem. Rev., 47, 158, 1950.
7. Н. М. Чирков и С. Г. Энтелис, Сборник «Кинетика цепных реакций окисления». Изд-во АН СССР, 1950, стр. 118.
8. Е. А. Андреев, Ж. физ. химии, 10, 859, 1937.
9. H. A. Taylor, E. Ribett, J. Phys. Chem., 35, 2667, 1931.
10. А. В. Загулин, Z. Phys. Chem., B, 1, 275, 1928.

THE EFFECT OF OZONE ON THE CRITICAL CONDITIONS OF COMBUSTION OF ETHYL ALCOHOL AND OXYGEN

N. A. Slavinskaya and *S. A. Kamenetskaya* (*Moscow*)

Summary

A study has been made of the critical conditions of combustion of ethanol and oxygen in a heated vessel and of the effect of ozone on the conditions. Ozone has been found to lower considerably the ignition temperature and pressure of ethanol and also the induction period of the combustion. The effect of ozone on ethanol combustion is less than on butylene and greater than on butane and cyclohexane combustion.

The dependence between temperature and pressure at the lower limit is in agreement with the combustion theory of N. N. Semenov for all mixtures investigated.

The effect of ozone as in the case of butane, butylene and cyclohexane consists of a lowering of the effective activation energy.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIII 1959 № 10

РАСТВОРЕНИЕ ТВЕРДЫХ КИСЛОТ В ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ РАСТВОРАХ В КРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

И. Р. Кричевский и Ю. В. Цеханская

Вблизи критической точки двойного раствора химические потенциа-ы компонентов почти не зависят от состава раствора [1]. Эта особенность рмодинамики критических явлений оказывает решающее влияние на ротекание процессов, связанных с переносом вещества. Работы [2, 3] становили, что диффузия в двойных растворах в критической области рекращается.

Измерения скорости растворения терефталевой кислоты в растворах риэтиламин — вода методом вращающегося диска при ламинарном ре-име показали, что вследствие прекращения диффузии скорость гетеро-енной химической реакции не зависит от состава раствора в критической бласти двойного раствора [3].

Настоящая работа посвящена выяснению влияния особенностей кри-ической области на кинетику гетерогенных процессов, протекающих ри различных гидродинамических режимах.

С этой целью были измерены скорости растворения терефталевой кис-оты в растворах триэтиламин — вода * при 17° и в растворах гексаме-иленимин — вода** при 30, 40 и 67,5° при ламинарном и турбулентном ежимах методом вращающегося диска. Были измерены также скорости астворения адипиновой, себациновой и салициловой кислот в растворах риэтиламин — вода при 17° и ламинарном режиме.

Все эти твердые кислоты практически не растворимы или незначи-ельно растворимы в воде [4]. Соли же этих кислот и триэтиламина, а акже гексаметиленимина, хорошо растворимы в воде.

Методика эксперимента

Для измерения скорости растворения твердых кислот при ламинар-ом режиме кислоты спрессовывали ручным винтовым прессом под дав-ением 1250 *кг/см*² в таблетки диаметром 10 *мм* и высотой 10 *мм*.

При диаметре диска 10 *мм*, скоростях вращения 300, 500, 1000 об/мин при всех значениях кинематической вязкости исследованных растворов риэтиламин — вода и гексаметиленимин — вода режим растворения был аминарным.

Для измерения скорости растворения терефталевой кислоты при тур-улентном режиме кислоту при помощи прессформ впрессовывали в диски нержавеющей стали диаметром 32 и 60 *мм* механическим гидравличес-им прессом, позволявшим осуществлять нагрузку до $5 \cdot 10^4$ *кг*.

Условия прессования были отработаны так, что терефталевая кислота дисках имела одинаковую плотность 1,45 *г/см*³, причем с бортами диска нержавеющей стали образовывала ровную поверхность.

---

* Система триэтиламин — вода имеет нижнюю критическую температуру 17,8° критический состав 26,1 вес.% триэтиламина [5].

** Система гексаметиленимин — вода имеет нижнюю критическую температуру ,1° и критический состав 24,7 вес.% гексаметиленимина [6].

При диаметре диска 32 *мм*, скоростях вращения 2000, 3000 об/мин и диаметре диска 60 *мм*. скорости вращения 2000 об/мин для всех значений кинематической вязкости исследованных растворов режим растворения был турбулентным. Число Рейнольдса изменялось от $2{,}0 \cdot 10^4$ до $2{,}0 \cdot 10^5$.

Прибор для измерения скорости растворения кислот и методика проведения опыта описаны в [3].

В настоящем исследовании был применен стеклянный стакан диаметром 100 *мм* и высотой 170 *мм*.

При измерении скорости растворения кислот при ламинарном режиме объем раствора был равен 0,5 *л*. а при турбулентном режиме — 1,2 *л* Время растворения составляло 5—15 мин.

По разности весов диска с кислотой до и после растворения определяли вес растворившейся кислоты и пересчитывали его на эквивалентный вес триэтиламина или гексаметиленимина.

Измерения скорости растворения производили два-три раза для одной и той же концентрации раствора. Погрешность определения составляла 2—6%.

Ламинарный режим

Результаты измерения скорости растворения терефталевой кислоты в растворах вода — гексаметиленимин при 30, 40, 67.5° и ламинарном режиме (рис. 1)*, а также терефталевой, себациновой, салициловой, адипиновой кислот в растворах триэтиламин — вода при 17° и ламинарном режиме (рис. 2)** приводят к двум основным выводам.

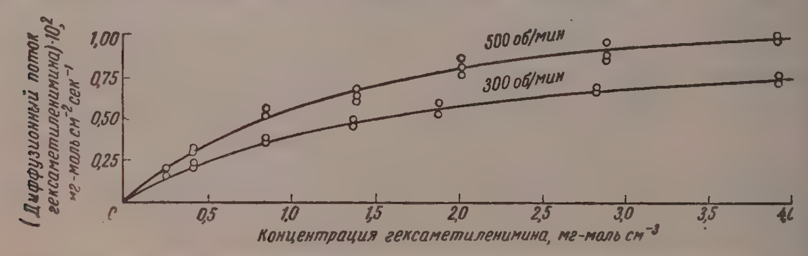


Рис. 1. Скорость растворения терефталевой кислоты в растворах вода—гексаметиленимин при 67,5° и ламинарном режиме

Первый вывод. Экспериментально найденные значение диффузионных потоков триэтиламина при 17° и гексаметиленимина при 30, 40, 67,5° в разбавленных водных растворах, содержащих до 6 вес.% триэтиламина, а также до 3 вес.% гексаметиленимина, совпадают с вычисленными по уравнению В. Г. Левича [7].

Уравнение В. Г. Левича для конвективной диффузии на поверхности вращающегося диска при ламинарном режиме имеет вид [7]:

$$j = 0{,}62\, D^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}c_0, \qquad (1)$$

* На рис. 1 приведены результаты измерения скорости растворения терефталевой кислоты лишь при 67,5°, так как при 40 и 30° были получены зависимости аналогичного вида.

** На рис. 2 приведены значения диффузионных потоков триэтиламина за вычетом значений диффузионных потоков триэтиламина за счет растворения кислот в воде при 17° и 500 об/мин. Скорость растворения кислот в воде при этих условиях выраженная условно в значениях диффузионных потоков триэтиламина, для адипиновой кислоты равна $0{,}7 \cdot 10^{-3}$ для себациновой $0{,}4 \cdot 10^{-5}$ и салициловой $0{,}1 \cdot 10^{-3}$ *мг-моль* триэтиламина *см⁻²сек⁻¹*.

— диффузионный поток вещества; D — коэффициент диффузии; ν — инематическая вязкость раствора; ω — угловая скорость вращения, — концентрация вещества в ядре раствора (концентрация вещества на оверхности диска равна нулю).

На поверхности диска из терефталевой кислоты, растворяющегося ри ламинарном режиме (рис. 3, *а*), возникают фигуры травления, совпаающие с распределением линий тока жидкости вблизи вращающегося иска [7].

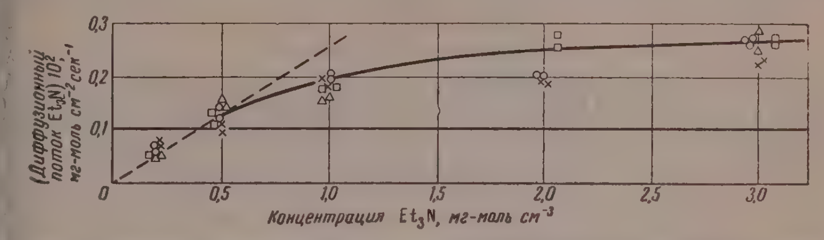
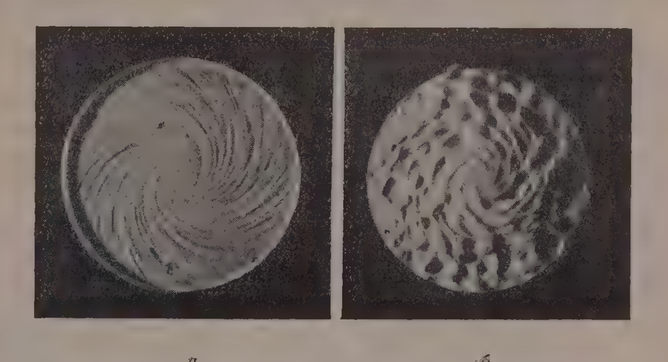


Рис. 2. Скорость растворения терефталевой, себациновой, адипиновой, салициловой кислот в растворах вода — триэтиламин при 17° и ламинарном режиме: *1* — экспериментальная кривая; *2* — по уравнению В. Г. Левича

В т о р о й в ы в о д. При дальнейшем увеличении концентрации риэтиламина и гексаметиленимина в растворе, по мере приближения к ритическому составу, диффузионные потоки триэтиламина и гексаетиленимина практически перестают зависеть от состава раствора.

Практическое постоянство диффузионного потока в критической области вляется следствием прекращения диффузии в этой области.



а *б*

Рис. 3. Поверхность дисков из терефталевой кислоты после растворения: *а* — при ламинарном режиме; *б* — при турбулентном режиме

Объяснение результатов опытов было основано на предположении, что имитирующей стадией является конвективная диффузия, но не химиеская реакция или отвод продуктов реакции. Если это предположение праведливо, то скорость растворения различных твердых кислот в одном том же растворе не должна зависеть от природы кислоты. Действительо, терефталевая, адипиновая, себациновая и салициловая кислоты растворяются в растворах вода — триэтиламин с одной и той же скоротью (рис. 2).

Ю. Б. Иванов и В. Г. Левич [8] развили теорию конвективной дифузии применительно к двойным растворам в критической области, когда оэффициент диффузии сильно зависит от концентрации. Вычисленные

Ю. Б. Ивановым и В. Г. Левичем значения диффузионного потока три этиламина для случая растворения терефталевой кислоты при 17° и лами нарном режиме в растворах вода — триэтиламин хорошо согласуются со значениями, найденными экспериментально.

Таким образом, решение уравнений конвективной диффузии с учетом особенностей термодинамики критической области и опыт показывают что скорость гетерогенной химической реакции в критической области не зависит от состава раствора.

Турбулентный режим

При турбулентном режиме область потока, непосредственно прилегаю щая к поверхности твердого тела, где протекает химическая реакция называется вязким подслоем. Согласно взглядам Л. Д. Ландау [9] и В. Г Левича [10], при турбулентном режиме перенос вещества в вязком под слое осуществляется турбулентными пульсациями. Молекулярная диф фузия играет роль только в самой глубине вязкого подслоя, прилегаю щего к твердой поверхности.

Л. Прандтль [11] и Г. Карман [12], напротив, считают, что в вязком подслое жидкость движется строго ламинарно и турбулентные пульса ции отсутствуют.

Уравнение В. Г. Левича для конвективной диффузии к поверхности вращающегося диска при турбулентном режиме имеет вид [7]:

$$I \approx \frac{0{,}01 c_0 s}{\alpha \, \mathrm{Pr}^{3/4}} (a\omega) \left(\frac{\nu}{a^2\omega}\right)^{1/3}; \qquad (2$$

I — диффузионный поток; s — площадь диска; a — радиус диска $\mathrm{Pr} = \nu/D$ — безразмерный критерий Прандтля; α — универсальная кон станта.

На основании данных о скорости растворения терефталевой кислоты при турбулентном режиме в разбавленных водных растворах триэтил амина и гексаметиленимина, когда влияние критической области еще н сказывается, а также в разбавленных водных растворах аммиака, н имеющих критической точки, мы вычислили значение универсально константы по уравнению (2) (табл). Значения коэффициентов диффу

Значения универсальной константы α, входящей в уравнение В. Г. Левича, для конвективной диффузии при турбулентном режиме

Раствор	c_0, *мг-моль щелочи, см³*	I, *мг-моль щелочи, см²сек¹*	$t°$, C	$\nu \cdot 10^2$, *см² сек⁻¹*	$D_0 \cdot 10^5$ *см² сек⁻¹*	$\mathrm{Re} = \frac{a^2\omega}{\nu}$	α
Вода — аммиак	0,5	0,040	67,5	0,45	6,0	119 000	0,16
То же	0,5	0,052	67,5	0,45	6,0	179 000	0,16
» »	0,5	0,023	40,0	0,65	3,5	82 500	0,15
» »	0,5	0,032	40,0	0,65	3,5	124 000	0,14
» »	0,5	0,018	30,0	0,80	2,6	67 000	0,14
» »	0,5	0,024	30,0	0,80	2,6	100 000	0,14
Вода — гексаметиленимин	0,2	0,0035	40,0	0,75	1,0	71 500	0,14
То же	0,2	0,0055	40,0	0,75	1,0	251 000	0,13
» »	0,2	0,0055	40,0	0,75	1,0	107 000	0,13
» »	0,2	0,0030	30,0	0,9	0,72	59 600	0,12
» »	0,2	0,0045	30,0	0,9	0,72	89 300	0,11
» »	0,2	0,0045	30,0	0,9	0,72	209 000	0,11
Вода — триэтиламин	0,2	0,0020	17,0	1,06	0,43	50 600	0,14
То же	0,2	0,0027	17,0	1,06	0,43	75 800	0,11

$\alpha_{ср} = 0{,}13 \pm 0{,}003$

ии аммиака и гексаметиленимина при различных температурах, неободимые для расчета константы α, мы вычислили по данным о скорости астворения терефталевой кислоты в разбавленных водных растворах ммиака и гексаметиленимина при ламинарном режиме по уравнению 1). Значение коэффициента диффузии триэтиламина при 17° взяли равым $0{,}43 \cdot 10^{-5} см^2 сек^{-1}$ [3]. Кинематическую вязкость разбавленных

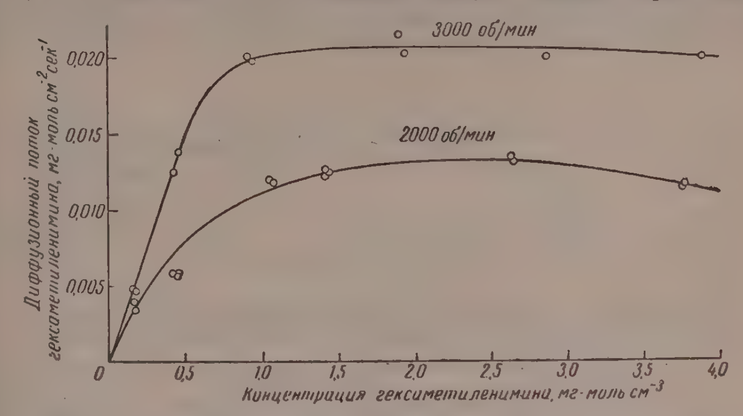


Рис. 4. Скорость растворения терефталевой кислоты в растворах вода — гексаметиленимин при 40° и турбулентном режиме

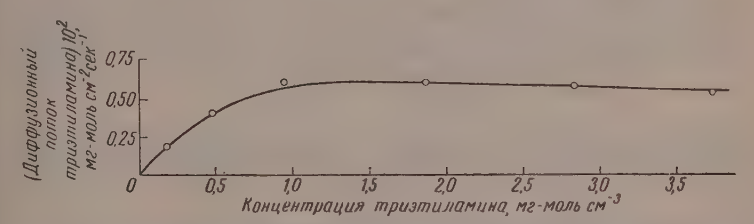


Рис. 5. Скорость растворения терефталевой кислоты в растворах вода — триэтиламин при 17° и турбулентном режиме

растворов аммиака приняли равной кинематической вязкости воды (13). Кинематические вязкости растворов триэтиламин — вода взяли по данным [14], а растворов гексаметиленимин — вода по данным [6].

Четырнадцать значений константы α были вычислены нами для трех различных растворов вода — аммиак, вода — гексаметиленимин и вода — триэтиламин, для различных температур от 17 до 67,5° при изменении коэффициентов диффузии в 15 раз (от $6{,}0 \cdot 10^{-5}$ до $0{,}43 \cdot 10^{-5} см^2/сек$ и изменении чисел Рейнольдса от $\sim 5 \cdot 10^4$ до $\sim 2{,}5 \cdot 10^5$).

Вероятная ошибка отдельного измерения константы равна $\pm 0{,}01$, а вероятная ошибка среднего значения константы равна $\pm 0{,}003$.

Таким образом, опытные данные подтверждают уравнение (2) и свидетельствуют о правильности взглядов Л. Д. Ландау и В. Г. Левича, что перенос вещества в вязком подслое осуществляется турбулентными пульсациями. Поверхность диска из терефталевой кислоты, растворяющейся в условиях турбулентного режима (рис. 3, *б*), свидетельствует о хаотическом движении жидкости.

Результаты измерений скорости растворения терефталевой кислоты в растворах гексаметиленимин — вода (рис. 4) и триэтиламин — вода (рис. 5) при турбулентном режиме показывают, что в критической области диффузионные потоки гексаметиленимина и триэтиламина не зависят от состава раствора.

Растворение в двойном жидком растворе, не обладающем критической точкой

Наряду с измерениями скорости растворения терефталевой кислоты в растворах, обладающих критической точкой, была измерена методом вращающегося диска скорость растворения терефталевой кислоты в водных растворах аммиака, не имеющих критической точки. Измерения были проведены при 30° в условиях ламинарного и турбулентного режимов (рис. 6).

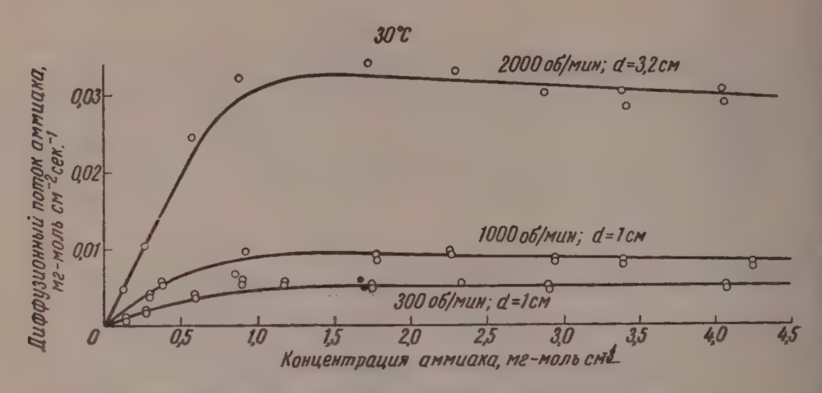


Рис. 6. Скорость растворения терефталевой кислоты в растворах вода — аммиак при 30°: *1* — диаметр диска 10 *мм*, скорость вращения 300 об/мин и *2* — диаметр диска 10 *мм*, скорость вращения 1000 об/мин (ламинарный режим); *3* — диаметр диска 32 *мм*, скорость вращения 2000 об/мин (турбулентный режим)

При этом оказалось, что, начиная от концентрации аммиака в растворе 1,0 *мг-моль* $см^{-3}$, скорость растворения кислоты на зависит от состава раствора.

Для объяснения было предположено, что при некоторой определенной концентрации терефталата аммония, образовавшегося при реакции происходило насыщение раствора солью и отвод продуктов реакции лимитировал скорость растворения.

Для проверки такого предположения нужно было сравнить скорости растворения терефталевой кислоты и терефталата аммония в водных растворах аммиака при одинаковых условиях. С этой целью была приготовлена соль терефталевой кислоты и аммиака. Вначале готовили водный раствор терефталата аммония, затем из раствора отгоняли воду при остаточном давлении 30—40 *мм* рт. ст. Терефталат аммония высушивали при 30° до постоянного веса. Соль содержала 94 вес.% терефталата аммония, остальное терефталевая кислота.

Терефталат аммония спрессовывали в диски диаметром 10 *мм* под давлением 1250 $кг/см^2$ и измерили скорость растворения в водных растворах аммиака при 30° и ламинарном режиме. Скорость растворения аммиака при 30° и угловой скорости диска 300 об/мин изменяется в зависимости от концентрации раствора незначительно и равна 0,22 *мг-моля* $см^{-2}сек^{-1}$(рис. 7).

Сравнение скоростей растворения терефталевой кислоты и терефталата аммония при одинаковых условиях показывает, что, начиная с концентрации аммиака в растворе 1,0 *мг-моль* $см^{-3}$, происходит насыщение раствора терефталатом аммония, и скорость растворения терефталевой кислоты лимитирует отвод терефталата аммония с поверхности, где протекает реакция (рис. 7).

Для выяснения влияния продукта реакции на скорость растворения ерефталевой кислоты в растворах триэтиламин — вода и гексаметиленмин — вода, обладающих критической точкой, мы измерили скорости астворения солей терефталевой кислоты и триэтиламина, а также терефталевой кислоты и гексаметиленимина методом вращающегося диска.

Соли готовили таким же способом, что и терефталат аммония. Во збежание разложения солей высушивали их в эксикаторе над хлористым альцием. Соль терефталевой кислоты и триэтиламина содержала 86%

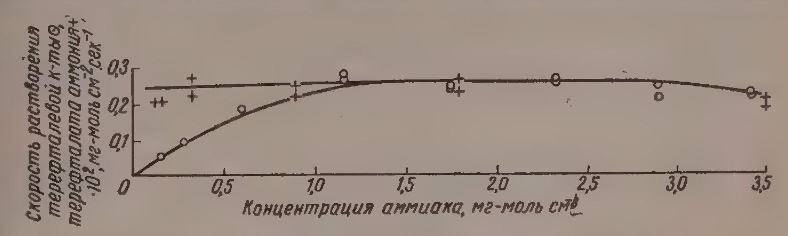


Рис. 7. Скорость растворения терефталата аммония и терефталевой кислоты в растворах вода — аммиак при 30° и ламинарном режиме

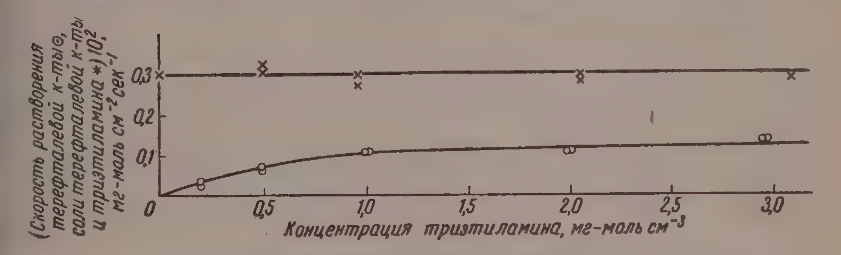


Рис. 8. Скорость растворения соли терефталевой кислоты и триэтиламина, а также терефталевой кислоты в растворах вода — триэтиламин при 17° и ламинарном режиме

сновного вещества, а соль терефталевой кислоты и гексаметиленимина — 0% основного вещества, остаток в обоих случаях терефталевая кислота.

Соли спрессовывали в диски диаметром 10 *мм* под давлением 250 *кг* *см*$^{-2}$.

Скорость растворения соли терефталевой кислоты и триэтиламина растворах триэтиламин — вода при 17° и ламинарном режиме в ,5 раза больше скорости растворения терефталевой кислоты при тех же словиях (рис. 8).

Скорость растворения соли терефталевой кислоты и гексаметиленимина ри 30° и ламинарном режиме в 1,3 раза больше скорости растворения ерефталевой кислоты при тех же условиях.

Таким образом, в случае растворения терефталевой кислоты в расворах, обладающих критической точкой, отвод образовавшихся солей е лимитирует скорости реакции, так как скорость растворения этих солей ольше скорости растворения терефталевой кислоты при тех же условиях.

Независимость скорости гетерогенной реакции от состава в растворах, бладающих критической точкой, и в растворах, где критические явления отсутствуют, вызваны различными причинами.

Выводы

Термодинамические закономерности для двойных жидких систем, обадающих критической точкой, являются общими. Поэтому результаты, олученные по кинетике растворения твердых кислот в растворах три-

этиламин — вода и гексаметиленимин — вода, позволяют сделать общий вывод: в критической области двойного раствора скорость гетерогенной реакции не зависит от состава раствора как при ламинарном, так и при турбулентном режимах.

Скорость гетерогенной химической реакции в растворах, не обладающих критической точкой, также может не зависеть от состава раствора когда отвод продуктов реакции лимитирует скорость реакции.

Вычислена универсальная постоянная в уравнении В. Г. Левича для конвективной диффузии при турбулентном режиме.

Постоянство значения универсальной константы свидетельствует о справедливости теории, развитой В. Г. Левичем, а также о правильности взглядов Л. Д. Ландау и В. Г. Левича о том, что перенос вещества в вязком подслое осуществляется турбулентными пульсациями.

Институт азотной промышленности
Москва

Поступила
31.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, ГХИ, М.— Л., 1952.
2. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Л. Р. Линшиц, Докл. АН СССР, 99, 113, 1954.
3. И. Р. Кричевский, Ю. В. Цеханская, Ж. физ. химии, 30, 2315, 1956.
4. J. D. Ans, E. Lax, Taschenbuch fur Chemiker und Physiker, Berlin, 1943.
5. И. Р. Кричевский, Н. Е. Хазанова, Л. Р. Линшиц, Ж. физ. химии, 29, 547, 1955.
6. Н. Е. Хазанова, Л. Р. Линшиц, Ж. физ. химии, 33, 1811, 1959.
7. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, М., 1952.
8. Ю. Б. Иванов В. Г. Левич, Ж. физ. химии 32, 592, 1958.
9. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Механика сплошных сред, ГТИ, 1944.
10. В. Г. Левич, Acta phys. chim, URSS, 19, 117, 1943.
11. L. Prandtl, Phys. Z., 11, 1072, 1910; 29, 487, 1927.
12. Т. Карман, Ст. в сб. «Проблемы турбулентности», М., 1936.
13. Dorsey, Properties of ordinary water substance, 1940.
14. F. Kohler, Monatsh. Chem., 82, 913, 1951.

DISSOLUTION OF SOLID ACIDS IN BINARY LIQUID SOLUTIONS IN THE CRITICAL REGION

I. R. Krichevskii and *Yu. V. Tsekhanskaya* (*Moscow*)

Summary

The effect of the critical region on the kinetics of heterogeneous process taking plac[e] under varying hydrodynamic conditions has been studied using the dissolution of soli[d] acids in triethylamine-water and hexamethyleneimine-water solutions as exampl[e].

Binary liquid systems possessing critical points obey common thermodynamic law[s]. Hence the results obtained on the kinetics of solution of solid acids in triethylamine-water and hexamethyleneimine-water solutions permit of the general conclusion that i[n] the critical region of the binary solution the rate of the heterogeneous reaction does n[ot] depend upon the solution composition both under laminary or turbulent conditions.

The rate of a heterogeneous chemical reaction in solutions devoid of a critical poi[nt] may also not depend upon the solution composition when withdrawal of the reacti[on] products is the rate limiting stage of the reaction.

The universal constant of the Levich equation has been computed for convecti[ve] diffusion in the turbulent state.

The constant value of the universal constant bears witness to the validity of L[e]vich's theory and also of Landau and Levich's conception as to the transfer of matt[er] in the viscous underlayer by means of turbulent pulsations.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 10

О ПРИМЕНЕНИИ СТЕКЛА В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОЛИТА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ НАТРИЯ

М. Ф. Лантратов и А. Г. Морачевский

Одним из основных методов исследования термодинамических свойств бинарных, также многокомпонентных металлических систем является измерение электродвижущих сил (э. д. с.) концентрационных цепей амальгамного типа [1, 2]. При этом качестве электролита обычно используют смесь расплавленных хлоридов щелочных еталлов, в которой растворено небольшое количество соли металла, участвующего токообразующем процессе. Однако, применение расплавленных солей становится атруднительным при исследовании сплавов магния [3, 4] и практически невозможным ри изучении сплавов щелочных металлов, в частности, натрия или калия [1, 2, 5].

Необходимо отметить, что применение расплавленных солей в качестве электроита вообще всегда связано с рядом трудностей [1, 6, 7]. В связи с этим большой интеес представляют исследования сплавов методом э. д. с. с применением твердых электролитов. Так, Вахтер [8] при определении активности серебра в сплавах с золотом потреблял в качестве электролита твердый хлорид серебра. Трюмплер [9] использоал твердый NaCl как защитный электролит при определении электродного потенциаа натрия. Необходимость наличия чисто ионной проводимости в значительной мере граничивает применение твердых солей при исследовании сплавов методом э. д. с.

Ионный характер проводимости в стеклах и строгое выполнение закона Фараея [10] позволили Хауффе [5] применить стекло, содержащее ионы натрия, в качетве электролита в цепях типа:

натрий | стекло, содержащее ионы натрия | сплав натрия.

Этим методом в дальнейшем был изучен ряд бинарных и тройных сплавов натрия [11—16]. Кубашевский и Хуглер [7] использовали стекло в качестве растворителя ионов серебра при электрохимическом исследовании системы Ag — Au в твердом состоянии. Данные Кубашевского и Хуглера вполне удовлетворительно совпадают с данными Вагнера и Энгельгардта [3], применявших в качестве электролита при исследовании этой системы эвтектическую смесь AgCl и KCl. Вьерк [17] успешно применила стекло, содержащее Tl_2O, в качестве электролита при определении активности таллия в жидких сплавах с оловом и висмутом.

Опубликована работа Портера и Фейнлейба [18], в которой определялась активность натрия в богатых свинцом сплавах ($N_{Na} = 0{,}15$—$0{,}40$, где N_{Na} — атомная доля натрия) при температурах от 500 до 1010° С. Активность натрия вычислялась из измерений э. д. с. концентрационных цепей, причем в качестве электролита использовался материал типа корундиза, пропитанный расплавленной содой. Данные Портера и Фейнлейба удовлетворительно согласуются с данными Хауффе и Вьерк [11] и данными А. Ф. Алабышева и А. Г. Морачевского [16].

Все отмеченные работы являются экспериментальным подтверждением возможности применения твердых электролитов и, в частности, стекла при исследовании термодинамических свойств сплавов, в том числе, содержащих натрий.

В настоящей статье предпринята попытка рассмотреть влияние состава стекла на пригодность его в качестве электролита при исследовании жидких сплавов натрия методом э. д. с.

В работах Хауффе [5], Хауффе и Вьерк [11], Фрауеншилл и Халлы [12], Халлы и Херди [13] в качестве электролита при исследовании сплавов натрия использовалось только обычное тюрингенское стекло, содержащее [7]: SiO_2 — 69,7%; Na_2O — 16,05%; K_2O — 3,5%. В некоторых из этих работ [11, 12] отмечалось, что при температурах выше 400° С наблюдается недостаточное постоянство значений э. д. с. во времени, что становится особенно заметным при температурах выше 480° С. Это обстоятельство обычно связывается с взаимодействием натрия со стеклом, в частности,

с протеканием реакции между натрием и двуокисью кремния, входящеі в состав стекла. Взаимодействие увеличивается с повышением температуры. В литературе отсутствуют какие-либо надежные сведения о степени устойчивости стекол различных составов по отношению к жидкому натрию и его сплавам [19].

Нами экспериментально исследована возможность использования в качестве электролита стекол следующих марок: № 23, № 29, № 46, ЗС-8, ЗС-5К и борнонатриевого [19, 20]. Содержание основных компонентов в стеклах приводится в табл. 1.

Таблица 1

Состав стекла

Марка стекла	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	CaO	K_2O
№ 23	68,39	2,66	3,89	9,42	8,51	7,14
№ 29	68,6	—	3,7	10,0	7,5	3,0
№ 46	68,25	16,5	4,0	6,00	—	—
ЗС-8	66,5	23,0	3,0	3,7	—	3,8
ЗС-5К	68,0	20,0	3,0	4,0	—	5,0
Борно-натриевое стекло	—	60,0	15,0	13,0	12,0	—

Как известно, борнонатриевое стекло, не содержащее SiO_2, является наиболее устойчивым по отношению к металлическому натрию [19, 20]. Использование такого стекла позволяет решить вопрос о влиянии реакции:

$$SiO_2 + 4Na = 2Na_2O + Si,$$

протекающей на поверхности стекла, на величину э. д. с. концентрационных цепей.

Для сравнительного изучения поведения стекол различного состава как электролитов были выбраны следующие цепи:

Na | стекло | сплав Na + Cd; (1)
Na | стекло | сплав Na + Pb; (2)

э. д. с. измерялась в интервале температур от 400 до 575° С. Термодинамические свойства жидких сплавов систем Na — Cd и Na — Pb ранее подробно изучены одним из нас совместно с А. Ф. Алабышевым [14, 16].

Представляло интерес также исследовать цепи с промежуточным электролитом типа:

натрий | стекло | расплавленный электролит с ионами натрия | стекло | сплав натрия.

Согласно представлениям, развитым Габером [21], Трюмплером [9] и Трюмплером и Шулером [22], э. д. с. этой цепи должна быть равна э. д. с. цепи:

натрий | расплавленный электролит с ионами натрия | сплав натрия.

В свою очередь, она должна быть равной э. д. с. цепи:

натрий | стекло | сплав натрия.

Для экспериментальной проверки этого положения измерялись э. д.с. цепей:

Na | стекло | $NaNO_3$ расплавленный | стекло | сплав Na + Cd. (3)

Na | стекло | эвтектическая смесь NaCl, $CaCl_2$. $BaCl_2$, расплавленная | стекло | сплав Na + Cd (4)

В работе применялась описанная ранее методика [5, 15, 16]. Измерения производились потенциометром ППТВ-1 с зеркальным гальванометром чувствительностью $\cdot 10^{-9}$ А. Совпадение э. д. с. при прямом и обратном ходе по температуре было в пределах $\pm 0{,}2$ mV [цепь (1)] и ± 1 mV [(цепь (2)]. С каждым сортом стекла было проведено е менее трех независимых опытов. Для работы использовались натрий, кадмий и винец фирмы Кальбаум «для анализа». Измерения проводились в атмосфере аргона. плавы натрия с кадмием и свинцом готовились заранее в достаточном количестве утем сплавления чистых компонентов в атмосфере аргона при тщательном перемеивании. Сплав натрия с кадмием содержал 31,0 ат.% Na; сплав натрия со свинцом одержал Na 48,4 ат.%. При этих составах температурные коэффициенты э. д. с. рассматриваемых системах максимальны, что позволяло более надежно проследить ависимость э. д. с. от температуры при использовании стекол различных сортов. одержание натрия в сплаве устанавливалось аналитически по обычной методике [16].

Результаты опытов и их обсуждение

На рис. 1 приведены результаты измерения э. д. с. цепи (1) со стеклаи различных составов в интервале температур от 400 до 550° С; э. д. с. епи линейно зависит от температуры [14]. Следует отметить, что линейая зависимость э. д. с. от температуры в широком интервале температур бычно отмечается при исследовании концентрационных цепей амальгамого типа с жидкими сплавами [23—25].

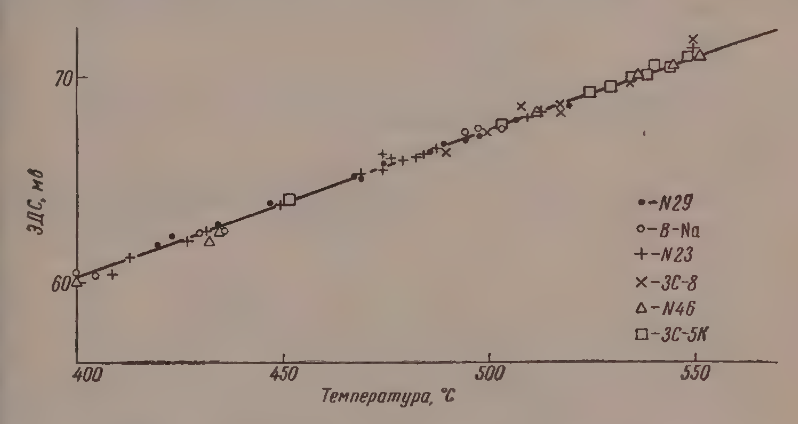


Рис. 1. Зависимость э. д. с. цепи (1) от температуры

В табл. 2 суммированы результаты измерений э. д. с. цепи (1) для температур 400, 450, 500 и 550° С. Средние значения э. д. с. получены из соответствующих кривых зависимости э. д. с. от температуры для различных оставов стекол.

Таблица 2

Значения э. д. с. (в mV) цепи: Na |стекло| сплав Na+Cd при различных составах стекол в зависимости от температуры

Температура, °С	Стекло					
	№ 23	№ 29	№ 46	ЗС-8	ЗС-5К	Борнонатриевое
400	60,0	60,5	60,0	60,0	60,0	60,0
450	63,7	63,8	63,7	64,0	63,8	63,6
500	67,3	67,1	67,5	68,0	67,5	67,2
550	71,0	70,4	71,2	72,0	71,3	—

Как видно из рис. 1 и табл. 2, значения э. д. с. цепи (1) практически не зависят от сорта стекла. Обращает на себя внимание факт весьма хоро-

шего совпадения э. д. с., полученных со стеклами, содержащими SiO_2 и борнонатриевым стеклом. Как видно, замена обычных силикатных стекол специально изготовленным борнонатриевым не влияет на величину э. д. с. цепи. По-видимому, протекающая на поверхности стекла реакция между SiO_2 и натрием, не играет существенной роли. Во всех опытах при постоянной температуре мы не замечали изменения э. д. с. цепи во времени.

Аналогичные выводы могут быть сделаны из рассмотрения рис. 2 и табл. 3, где приведены результаты исследования цепи (2). Таким образом

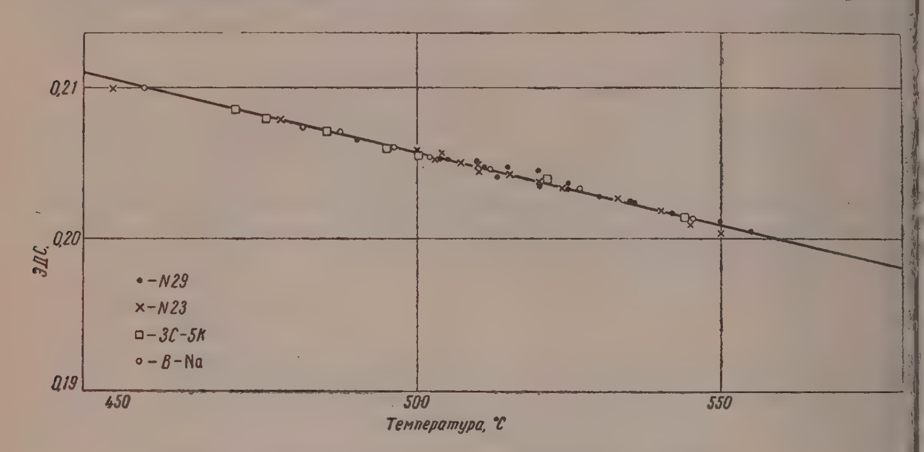


Рис. 2. Зависимость э. д. с. (*мв*) цепи (2) от температуры

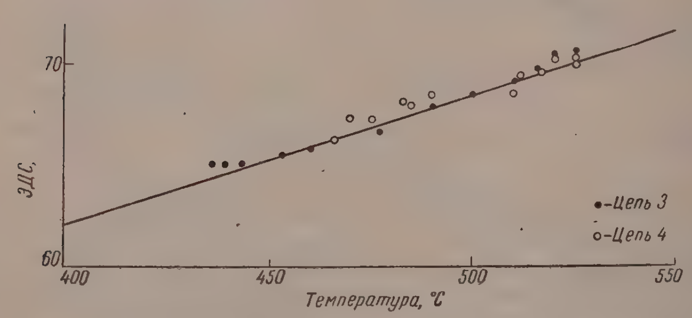


Рис. 3. Зависимость э. д. с. (*мв*) цепей (3) и (4) от температуры

как для цепи (1), так и для цепи (2) э. д. с. практически не зависит от состава стекла. Это и следовало ожидать из общих теоретических представлений о независимости э. д. с. концентрационных цепей амальгамного типа от состава электролита. Справедливость такого положения подтверждается и исследованиями концентрационных цепей, выполненными с применением в качестве электролита смесей расплавленных солей [23, 24].

На рис. 3 приведены результаты измерений э. д. с. цепей (3) и (4) со стеклом № 23. Как видно, э. д. с. обеих цепей вполне удовлетворительно согласуются между собой.

Сравнивая кривые зависимости э. д. с. от температуры для цепей (1), (3) и (4), можно видеть, что температурный коэффициент dE/dT у всех цепей приблизительно одинаков, но абсолютные значения э. д. с. цепей (3) и (4) несколько выше, чем цепи (1). Наибольшее отклонение, однако, лежит в пределах 1—1,5 mV.

Таблица 3

Значения э. д. с. цепи: Na |стекло| сплав Na + Pb при различных составах стекол в зависимости от температуры

Температура, °С	Стекло			
	№ 23	№ 29	ЗС-5К	Борнонатриевое
450	210,3	210,5	210,4	210,3
500	205,8	205,7	205,6	205,6
550	201,2	201,0	200,9	201,0

Выводы

1. Показапа пригодность стекол № 23, № 29, ЗС-8, № 46, ЗС-5К и орнонатриевого для использования их в качестве электролита при исслеовании термодинамических свойств жидких сплавов патрия в соответтвующих интервалах температур. Замена силикатных стекол борнонатиевым не сказывается на величине э. д. с.

2. Экспериментально подтверждено теоретически ожидаемое равенство . д. с. цепей:

натрий | стекло | сплав натрия

натрий | стекло | расплавленный электролит с ионами натрия | стекло | сплав натрия

Ленинградский электротехнический институт им. В. И. Ульянова (Ленина)
Ленинградский политехнический институт им. М. И. Калинина

Поступила 2. IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Вагнер, Термодинамика сплавов, Металлургиздат, М., 1957.
2. О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии, ИИЛ, М., 1954.
3. C. Wagner, G. Engelhardt, Z. phys. Chem., A, 159, 241, 1932.
4. F. Vetter, O. Kubaschewski, Z. Elektrochem, 57, 243, 1953.
5. K. Hauffe Z. Elektrochem., 46, 348, 1940.
6. R. A. Oriani, J. Electrochem. Soc., 163, 194, 1956.
7. O. Kubaschewski, O. Hugler, Z. Elektrochem., 52, 170, 1948.
8. A. Wachter, J. Amer. Chem. Soc., 54, 4609, 1932.
9. G. Trümpler, Z. Elektrochem., 30, 103, 1924.
10. W. Eitel, The Physical. Chemistry of the Silicates, Chicago, 1954.
11. K. Hauffe, A. L. Vierk, Z. Elektrochem, 53, 149, 1949.
12. H. Frauenschill, F. Halla, Z. Elektrochem., 53, 144, 1949.
13. F. Halla, R. Herdy. Z. Elektrochem., 56, 213, 1952.
14. А. Ф. Алабышев, А. Г. Морачевский, Докл. АН СССР, 111, 369, 1956.
15. А. Ф. Алабышев, А. Г. Морачевский, Ж. неорг. хим., 2, 669, 1957.
16. А. Г. Морачевский, Канд. диссертация, ЛПИ, 1957.
17. A. L. Vierk, Z. Elektrochem., 54, 436, 1950.
18. B. Porter, M. Feinleib, J. Electrochem. Soc., 103, 300, 1956.
19. H. Thiene, Glas, Bd. I. Jena, 1931; Bd. II, Jena, 1939
20. A. H. Compton, U. S. pat. 1570876; Chem. Abstrs, 20, 976, 1926.
21. F. Haber, Ann. Physik (4), 26, 927, 1908.
22. G. Trümpler, D. Schuler, Helv, chim. acta, 32, 1940, 1949.
23. N. W. Taylor, J. Amer. Chem. Soc., 45, 2865, 1923.
24. М. Ф. Лантратов, Канд. диссертация, ЛТИ, 1950.
25. В. Н. Еременко, О. М. Еременко, Т. П. Бруевич, Укр. хим. ж., 17, 658, 1951.

ON THE USE OF GLASS AS ELECTROLYTE IN STUDIES OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SODIUM ALLOYS

M. F. Lantratov, A. G. Morachevskiĭ (*Leningrad*)

Summary

In the study the suitability has been considered of various types of glass as electrolyte in studying the thermodynamic properties of liquid sodium alloys by measuring the electromotive force of the concentration cells:

sodium |electrolyte containing| sodium alloy
sodium ions

It has been experimentally shown that the emf of the alloy is independent of the composition and nature of the glass. Substitution of silicate by sodium borate glass not containing SiO_2 has no effect on the value of the emf.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 10

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГАЗОВ В ПРОДУКТАХ РЕАКЦИИ ПЛАМЕНИ

С. М. Когарко, М. И. Девишев и В. Я. Басевич

Исследование кинетики реакций в пламенах является одной из глав- ых задач теории горения. Экспериментальные трудности, связанные с епосредственным решением этой задачи (большая скорость химической еакции в пламени), вынуждают упрощать условия изучения таких реак- ий, и, в частности, понижать температурный диапазон, в котором они сследуются.

Одним из путей выяснения кинетики является измерение задержек вос- ламенения. Задержки воспламенения газовых смесей углеводородов сследовались неоднократно. Температурный диапазон обычно соответ- ствовал условиям статической бомбы (200—600° С). Область высоких тем- ператур исследована, главным образом, при высоких давлениях — в адиа- атических бомбах, ударных трубках и т. д. Однако при таких условиях оспламенения устраняется одна из главных особенностей пламен — на- ичие конечных продуктов реакции и активных частиц, радикалов, диффун- ирующих из зоны горения в зону подогрева.

В настоящей работе исследовались задержки воспламенения при от- осительно высоких температурах, причем на указанную выше особенность ламен обращено основное внимание, хотя некоторые другие особенности ротекания пламенных реакций, в общем, не воспроизведены.

Постановка эксперимента в таком виде имеет непосредственное от- ошение к изучению механизма горения в турбулентном потоке.

Методика эксперимента

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Воздух компрессора через трубу *1*, снабженную электроподогревом *2*, поступа- к диффузионной горелке *3*, работающей на смеси водорода с небольшим оличеством городского газа. Расход воздуха составлял 14÷18 *г/сек*. амера воспламенения *4* имеет на входе сечение 40×40 *мм*², расширяется длине 400 *мм* до 40×140 *мм*², далее ее сечение остается постоянным. Используя электроподогрев (до 200° С) и диффузионное пламя, темпе- атуру в камере воспламенения можно было варьировать от 20 до 1500° С. ри этом одновременно изменялась концентрация кислорода, однако, его нимальная концентрация не падала ниже 11%. Температура измерялась и помощи хромель-алюмелевой термопары *5*, причем вносились поправки лучеиспускание и теплоотдачу по проводам. Неоднородность темпе- туры потока составляла 20—60° С.

Исследуемый газ находился под избыточным давлением 0,1 *атм* в ре- рвуаре *6* и мог нагреваться до 200° С. Подогрев применялся в случае пользования *н*-гептана и изооктана для полного устранения жидкой зы. При открывании клапана *7* от электромагнита *8* размыкался контакт и исследуемый газ попадал в камеру, где, перемешиваясь с горячим по- ком, воспламенялся. Момент воспламенения регистрировался при по- щи сурмяно-цезиевого фотоэлектронного умножителя *10*. Сигналы от змыкания контакта и фотоумножителя подаются через смеситель *11*, бранный на германиевых диодах, на вход осциллографа *12*. Измеряемое

по осциллограммам время между этими двумя сигналами составляло задержку воспламенения τ_n. В специальных опытах было измерено время от момента размыкания контакта до начала истечения газа в камеру воспламенения. Для этого газ в резервуаре *6* нагревался до 100° С, а непосредственно к отверстию впускного клапана *7* подводился чувствительный малоинерционный термометр сопротивления с вольфрамовой нитью диаметром 19 μ, подключенный к смесителю *11* вместо фотоэлектронного умножителя. Это время оказалось равным 2,2 *мсек.* и для определения действительной задержки τ оно всегда вычиталось из τ_n.

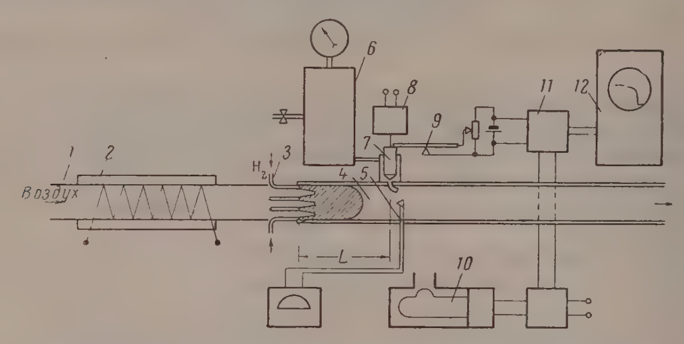


Рис. 1. Схема установки: *1* — труба; *2*—электроподогрев; *3* — диффузионные горелки; *4* — камера воспламенения, *5* — термопара; *6* — резервуар; *7* — клапан; *8* — электромагнит; *9* — контакт; *10* — фотоэлектронный умножитель; *11* — смеситель, *12* — осциллограф

Расстояние от пламени до места впуска газа в камеру воспламенени могло изменяться, так что величина L составляла 150 ÷ 650 *мм*. При все температурах и положениях клапана величина L была больше длины диффузионного пламени. Электроподогревом воздуха на 120 и 180° С компен сировалась теплоотдача в стенки камеры воспламенения при L = 40 и 650 *мм*, так что при одинаковых температурах концентрация кислород в этих положениях клапана была почти такая же (на 1—2% выше), ка и при малых L.

Открытый конец камеры воспламенения во всех опытах сообщался атмосферой.

На установке имелась возможность регистрировать спектры поглоще ния гидроксила в камере воспламенения методом линейчатого поглощени [1]. Для этого использовалась в качестве источника света электрическа дуга между медными электродами в парах воды и спектрограф ИСП-22 Спектрограммы обрабатывались на микрофотометре МФ-2.

Результаты эксперимента

Для метана на рис. 2 приведены измеренные в опыте задержки воспла менения для различных L. На оси ординат отложены $\lg \tau$, на оси абсцис $1/T$. Как видно из графика, задержки воспламенения составляют в диапа зоне температур 550—1500° С 1—200 *мсек*, но существенно различны дл разных расстояний места впуска от пламени. Кроме того, при разных меняются кажущиеся энергии активации, рассчитанные по наклону гр фика задержек: от 71 *ккал/моль* при L = 650 *мм* до 19 *ккал/моль* при L = 150 *мм*.

Аналогичный вид имеют задержки воспламенения для других углев дородных топлив парафинового ряда — бутана, изооктана (2-2-4-тримети пентана) и *н*-гептана. Задержки этих топлив при L = 650 *мм* представлен на рис. 3, а при L = 250 *мм* — на рис. 4. Для удобства сравнения зде

же нанесены пунктиром, без указания экспериментальных точек, задержки с рис. 3.

Рассматривая задержки, определенные вблизи пламени, следует обратить внимание на то, что обычная последовательность ряда задержек вос-

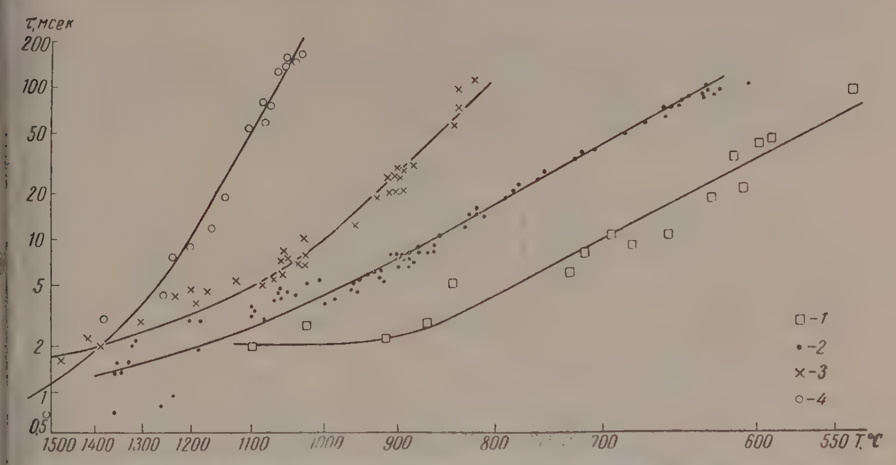


Рис. 2. Задержки воспламенения метана L, *мм*: *1* — 150; *2* — 250; *3* — 400; *4* — 650

пламенения, соответствующая октановым числам топлив (о. ч. метана — 110, изооктана — 100, бутана — 92, *н*-гептана — 0) не выдерживается.

Из сравнения рис. 5 с рис. 2 видно, что для данного значения L задержки воспламенения для смеси метана с воздухом с коэффициентом избытка воздуха $\alpha = 0,8$ и для чистого метана мало отличаются друг от друга. По мере обеднения смеси задержки несколько увеличиваются. Значения кажущейся энергии активации получались несколько меньшими. Возможно, это является следствием некоторого отличия условий воспламенения в этой серии опытов: не было электроподогрева основного воздуха, а вместо диффузионного пламени для подогрева использовались гомогенные смеси городского газа разного состава.

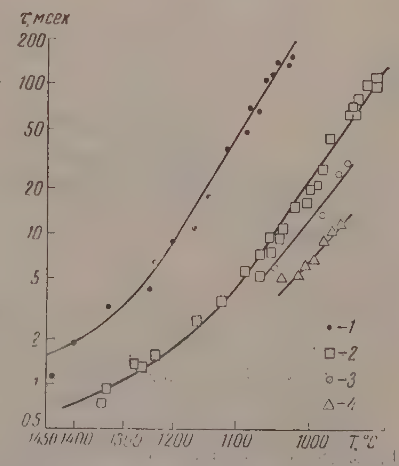


Рис. 3. Задержки воспламенения при $L = 650$ *мм*. Топлива: *1* — метан; *2* — *н*-бутан; *3* — изооктан (2-2-4-триметилпентан); *4* — *н*-гептан

В специальной серии опытов были определены концентрации гидроксила OH при температуре, средней для исследованной температурной области, в двух точках камеры воспламенения при $L = 250$ и 650 *мм*. Стабильность спектра OH источника света контролировалась путем сравнения с линией Cu $\lambda = 3073,5$ Å, причем спектр источника света снимался дважды в каждом опыте: до и после поглощения. Измерения поглощения проводились в полосе OH 3064 Å для линий ветви Q_1, соответствующих квантовым числам 7/2, 9/2, 13/2, 15/2.

При оценке абсолютных концентраций гидроксила использовалась методика В. Н. Кондратьева [2]. Результаты опытов и расчета представлены в таблице.

Коэффициенты поглощения и рассчитанные парциальные давления гидроксила

№ опыта	T, °C	Коэффициенты поглощения				Парциальное давление OH, *мм* рт. ст.
		Q_1 (7/2)	Q_1 (9/2)	Q_1 (13/2)	Q_1 (15/2)	
L = 250 *мм*						
1	1010	0,11	0,08	0,08	0,1	0,095
2	1050	0,17	0,165	0,135	0.13	0,154
3	1065	0,11	0,14	0,16	0,14	0,14
4	1090	0,19	0,2	0,25	0,18	0,175
L = 650 *мм* (средние значения)						
5—7	1090	0,012	0,0233	0,0166	0,02	0,014

Обсуждение результатов

В обсуждении будут рассмотрены задержки воспламенения большие 2 *мсек*, поскольку на более коротких задержках, по-видимому, существенно сказывается влияние процесса впуска и перемешивания газа.

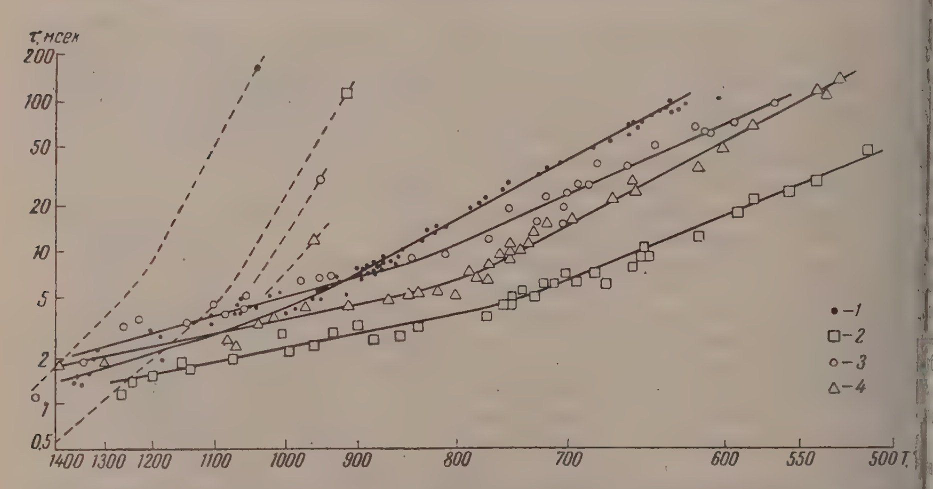


Рис. 4. Задержки воспламенения *L* = 250 *мм* (сплошная линия). Топлива: *1* — метан; *2* — *н*-бутан; *3* — изооктан (2-2-4-триметилпентан); *4* — *н*-гептан. Пунктир — задержки воспламенения при *L* = 650 *мм* согласно рис. 3.

Прежде всего необходимо отметить, что задержки воспламенения в сильной степени зависят от места впуска газа (расстояние *L*), т. е. от времени, истекшего после образования продуктов реакции в пламени водорода.

Это можно видеть из сопоставления задержек при разных значениях *L*, но при одинаковой температуре, когда концентрации кислорода приблизительно равны. Сравнение наших данных с опытами Маллинса [3], Сакса [4] и авторов, работавших на статических бомбах, показывает, что в наших опытах при малых значениях *L* задержки были на порядок меньше

По-видимому, основным фактором, определяющим различие в задержках воспламенения при разных расстояниях от пламени, является концентрация радикалов, быстро спадающая по времени с удалением от пламени. Известно большое число радикалов и атомов, активная роль которых в цепном окислении не подлежит сомнению. Среди них в первую очередь может быть назван гидроксил OH [2], а также H и O. Как это было указано, наши непосредственные измерения показали, что парциальное давление OH при $L = 250$ *мм* почти на порядок выше, чем при $L = 650$ *мм*, составляя соответственно 0,095—0,175 и 0,014 *мм* рт. ст. Для сравнения укажем, что вычисленное по константе равновесия для температуры 1350° K и давлении 1 *ата* в условиях водородного пламени парциальное давление OH составляет 0,015 *мм* рт. ст. [2]. По-видимому, высокая начальная концентрация активных частиц, в частности OH, является причиной существенного сокращения задержек воспламенения при приближении места впуска газа к пламени.

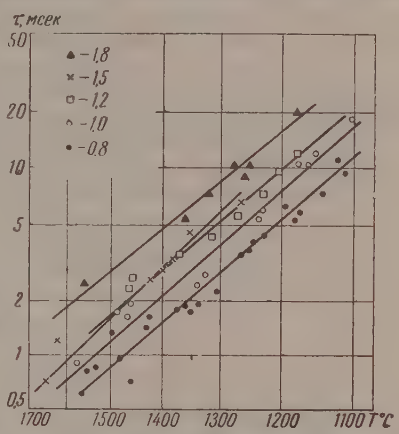


Рис. 5. Задержки воспламенения смесей метана при $L = 650$ *мм*. Цифры указывают коэффициент избытка воздуха α

Такое воздействие активных частиц может объяснить наблюдаемые относительно малые периоды индукции в зоне подогрева в процессе нормального распространения пламени.

Кажущиеся энергии активации, полученные в условиях наших опытов, соответствующих пониженным концентрациям кислорода (определенные при $L = 650$ *мм*), где воздействие начальной концентрации активных частиц ничтожно, удовлетворительно совпадают с данными других авторов (см., например, работу Саксе по смесям метана с кислородом [4]). Из этого сопоставления можно сделать вывод, что, несмотря на имевшее место в опытах изменение концентрации O_2 с ростом температуры при каждом данном значении L, температурный ход реакции отражен правильно. Величина кажущейся энергии активации, определенная в условиях повышенной начальной концентрации активных частиц, т. е. на более близких расстояниях места впуска от пламени, значительно ниже и убывает по мере возрастания концентрации активных частиц. Это совпадает с многочисленными оценками величины кажущейся энергии активации в пламенах, сделанные, в частности, в работе [5].

Таким образом, есть основание заключить, что снижение кажущейся энергии активации обязано возрастанию концентрации активных центров, в частности, гидроксила, реакции с которыми не требуют высоких энергий активации.

По-видимому, аналогичным эффектом объясняется обнаруженная в опытах при $L = 250$ *мм* и при температурах выше 500° C «аномальная» последовательность ряда задержек воспламенения углеводородов (рис. 4), не соответствующая октановой шкале. Как известно, эта шкала установлена для условий, в которых реализуется многостадийный механизм вырожденного разветвления: в области температур 200—600° C. При $L = 650$ *мм* в области температур 950° C и более, где концентрация активных частиц ниже, эта «аномалия» частично исчезает.

Согласно нашим данным при нормальных начальных условиях и при изменении скорости потока от 20 до 50 *м/сек* время пребывания газа в зоне горения углеводородно-воздушных смесей с $\alpha=1$ составляет 10—5 *мсек*. Если сопоставить эту величину с задержками воспламенения при тем-

пературах до 1000° К, то оказывается, что задержки воспламенения
этих условиях превосходят время сгорания газа. Отсюда следует, что сго
ранием топлива по гомогенному механизму в этой области температур мож
но пренебречь. Здесь,по-видимому, горение происходит по механизму рас
пространения пламени.

Выводы

1. В работе показано, что в условиях воспламенения углеводородно
воздушных смесей продуктами реакции пламени в области температу
550—1150° С при 1 *атм* задержки воспламенения составляют 2—200 *мсек*
и в сильной степени зависят от начальной концентрации активны
частиц,изменяясь для одной и той же температуры на порядок и более

2. Показано, что задержки воспламенения в условиях, близких к го
рению в турбулентном потоке, вплоть до температуры 1000° К больше вре
мени пребывания газа в факеле пламени углеводородо-воздушных смесей

Таким образом,сгоранием по гомогенному механизму, по крайней мере
в первой половине турбулентного факела пламени можно пренебречь, та
что основное значение здесь имеет механизм распространения пламени

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
3.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кондратьев, М. С. Зискин, **6**, 1083 1936.
2. В. Н. Кондратьев, Свободный гидроксил. ГОНТИ, М., 1939.
3. B. P. Mullin, Fuel, 32, 211, 1953.
4. H. Sachsse, Z. phys. chem. Abt. B, **33**, 229, 1936.
5. J. B. Fenn, H. F. Calcote, 4th Symposium on Combustion, стр. 234, 195

A STUDY OF THE IGNITION OF GASES IN THE REACTION PRODUCTS OF A FLAME

S. M. Kogarko*, *M. I. Devishev* and *V. Ya. Basevich (*Moscow*)

Summary

The delay in ignition has been measured by injection of methane, n-butane, iso
octane (2,2,4-trimethylpentane) and n-heptane in a flow of air heated both electricall
and by the heat of the combustion products of a diffusion flame to temperatures of 500—
1500° at 1 atm.

The delays exceed the time of existence of the gas in the zone of the turbulent flam
of hydrocarbon-air mixtures under normal conditions, whence it follows that ther
is little probability of the self-oxidation reaction to proceed in the first half of the com
bustion zone.

It has been found that the time elapsing after the formation of the reaction product
of heating the diffusion flame affects the delay in ignition, the delays in the temperatur
region 550—1500°C diminishing by an order or more with simultaneous decreas
in the activation energy.

This is due to the high initial concentrations of active particles created by the flame
hydroxyl, in particular, of which the concentration was measured directly by the metho
of spectral line absorption.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 10

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ РАЗРЫВА С—С СВЯЗИ ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ *н*-ГЕПТАНА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ

И. В. Березин и Е. И. Макалец

В настоящее время можно считать твердо установленным, что первичным продуктом жидкофазного окисления углеводородов, в том числе и углеводородов предельного ряда, являются гидроперекиси различного строения. В зависимости от реакционноспособности С — Н связи, а также свойств углеводородного радикала, могут образовываться гидроперекиси с различным положением ООН группы в молекуле.

При окислении алканов нормального строения внедрение кислорода в молекулу происходит почти исключительно за счет С — Н связей метиленовых групп приблизительно с равной вероятностью для каждой группы [1]. Вследствие этого в результате первичных актов окисления образуется в основном смесь вторичных гидроперекисей с одинаковым содержанием всех возможных изомеров. Метильные группы окислением практически не затрагиваются.

Гидроперекиси могут претерпевать двоякого рода превращения: во-первых, может происходить дальнейшее окисление с образованием α-дигидроперекиси [2], в результате распада которой получаются равные количества кислот и альдегидов. Во-вторых, гидроперекись может распадаться с образованием кетонов и вторичных спиртов. Эти продукты, подвергаясь дальнейшему окислению, могут давать нестойкие α-кетогидроперекиси, распад которых, протекающий с разрывом С — С связи, также будет приводить к образованию равных количеств кислот и альдегидов.

Все эти превращения могут быть представлены суммарными схемами:

$$R-CH(OOH)-CH_2-R' \xrightarrow{O_2} R-CH(OOH)-CH(OOH)R' \rightarrow R-CHO+RCOOH+H_2O.$$

$$R-CHO \xrightarrow{O_2} R-COOH$$

или

$$R-CH(OOH)-CH_2-R' \xrightarrow{-H_2O} R-CO-CH_2-R' \xrightarrow{O_2} R-CO-CH(OOH)-R' \rightarrow$$

$$\rightarrow R-CHO+R'-COOH \text{ и т. д.}$$

Вторая схема для реакций окисления углеводородов нормального строения экспериментально более обоснована. Доказано [3], что при окислении кетонов образуются в качестве промежуточных соединений α-кетогидроперекиси. Среди продуктов реакции обнаружены только такие кислоты и альдегиды, которые могут образоваться лишь в результате разрыва связи С — С α-кетогидроперекиси.

В настоящее время еще не известно насколько полно и с какой скоростью при разных температурах альдегиды окисляются в кислоты в процессе окисления углеводородов в жидкой фазе. Очень мало сведений и о поведении кислот в среде окисляющегося *н*-алкана. Если предположить, что альдегиды количественно доокисляются до кислот, а кислоты заметно не претерпевают каких-либо дальнейших превращений, то следует ожидать, что при окислении *н*-алканов молярные концентрации образовавшихся кислот должны быть одинаковыми. Однако в некоторых работах, где изучался состав кислот при окислении парафинов, этого не наблюдается.

Есть указания, что высших кислот образуется меньше, чем следовало бы, если предположить, что все метиленовые группы подвергаются окислению с одинаковой вероятностью и все изменения молекулы углеводорода в результате окисления протекают по одной из вышеприведенных схем [4].

С целью вскрыть причину этого несоответствия нами было предпринято изучение кинетического поведения кислот, образующихся в результате окисления *н*-гептана в жидкой фазе. Выбор *н*-гептана в качестве объекта исследования обусловливался возможностью осуществить достаточно подробный анализ продуктов его окисления (особенно кислот) и наличием в молекуле этого углеводорода достаточного числа реакционных центров, что может дать возможность проследить влияние места атаки кислородом на состав продуктов окисления.

Методика

Эталонный *н*-гептан окислялся в проточном автоклаве [5] с приспособлением для взятия отборов по ходу реакции, при температуре 140—150° и давлении 33 *атм*. Скорость продувания воздуха 32,6 *л/мин* на один литр гептана. Окисление длилось 4—5 час., в течение этого времени бралось от трех до пяти отборов. Пробы подвергались функциональному анализу. Выделялись также свободные и связанные кислоты и анализировались хроматографически. Перекиси определялись по методике, предложенной Веллером [6], причем водный раствор иодистого калия был заменен насыщенным раствором его в метиловом спирте. Карбонильные соединения анализировались гидроксиламиновым методом [7]. Кислоты титровались 0,1 *N* раствором едкого натрия в 90%-ном этиловом спирте. Спирты определялись при помощи 3,5-динитробензоилхлорида [8]. Кислоты выделялись из окисленной смеси и переводились в 5%-ный раствор бутилового спирта в хлороформе по методу, описанному Райном и Гарнером [9]. Для хроматографирования кислот применялась методика, предложенная Ван-денхейвелем [10]. Силикагель для хроматографии был приготовлен по Рамзаю [11]. Из колонки вымывались валериановая, масляная и пропионовая кислоты. По разности определялась сумма уксусной и муравьиной кислот, которые оставались адсорбированными на силикагеле. Идентификация кислот проводилась по методу «смещения». К анализируемой смеси прибавлялось определенное количество той или иной известной кислоты. При этом волна идентифицируемой кислоты возрастала на соответствующую величину. Точность анализа $\pm 5\%$.

Экспериментальные результаты

Химизм реакции. При окислении *н*-гептана образуются перекиси, спирты, карбонильные кислоты и эфиры. Продукты более глубокого окисления образуются в незначительной степени, и при малых глубинах реакции их относительное количество пренебрежимо мало. Альдегидов в реакционной среде очень мало. В значительно большем количестве они были обнаружены в отходящих газах. Следовательно, карбонильные соединения представляют собой в основном кетоны. Хроматографический анализ кислот показал, что образуются следующие кислоты: муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная и валериановая. В пределах точности анализа ($\pm 5\%$) капроновой кислоты не обнаружено.

В процессе окисления образуются два слоя — углеводородный (верхний) и водно-кислотный (нижний). Второй слой появляется после окисления примерно 5% исходного углеводорода. Этот факт значительно затрудняет изучение кинетики накопления продуктов реакции при глубоком окислении, так как в силу различной их растворимости они распределяются непропорционально объему слоев (таблица).

Индивидуальные представители продуктов реакции распределяются между слоями также неравномерно. Хроматография свободных кислот углеводородного слоя в случае наличия водно-кислотного слоя дает следующее соотношение кислот: $C_2 + C_1 : C_3 : C_4 : C_5 = 6 : 1 : 1 : 1$. Если второй слой еще не образовался (неглубокое окисление), то соотношение кислот совершенно иное: $C_2 + C_1 : C_3 : C_4 : C_5 = 8 : 4 : 3 : 1$. Примерно такое же соотношение получается и в случае наличия небольших количеств второго слоя, если кислоты выделить из пропорционального количества углеводородного и воднокислотного слоев.

Распределение продуктов окисления *н*-гептана по слоям (*T*-150°)

Продукты	Концентрация в *ммоль/г* слоя	
	углеводородный	воднокислотный
Карбонильные соединения	1,10	2,06
Кислоты	1,18	6,6

В силу указанных обстоятельств продолжительность опытов ограничивалась временем появления воднокислотного слоя.

К и н е т и ч е с к и е з а к о н о м е р н о с т и. Кинетика накопления продуктов реакции изучена при температуре 140° (рис. 1). Реакция идет с автоускорением. В процессе окисления больше всего получается карбонильных соединений и кислот. В образовании продуктов реакции существует определенная последовательность во времени. Позже всех в реакционной среде появляются эфиры.

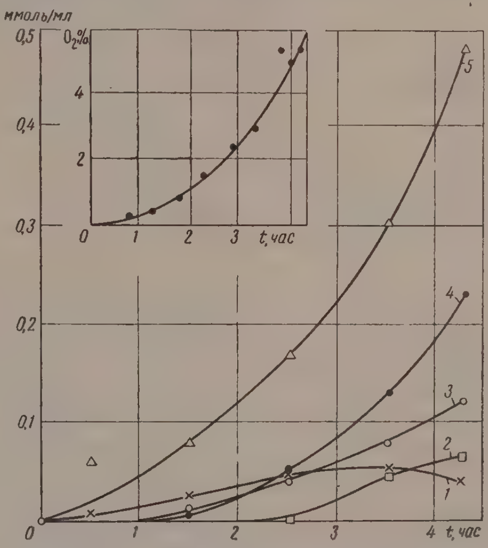


Рис. 1. Кинетические кривые накопления функциональных групп при окислении *н*-гептана (*T* = 140°). *1* — перекиси; *2* — эфиры; *3* — спирты; *4* — кислоты, *5* — кетоны

Хроматографический анализ кислот проведен для опыта при 150°. Результаты анализа приведены на рис. 2. В конечном оксидате, в котором было два слоя, проба для анализа составлялась из пропорционального количества того и другого слоя. Как видно из графика в течение всего опыта наблюдается приблизительное постоянство состава смеси кислот. Количественно муравьиная кислота определялась в последней пробе. Ее концентрация примерно равна концентрации валериановой кислоты

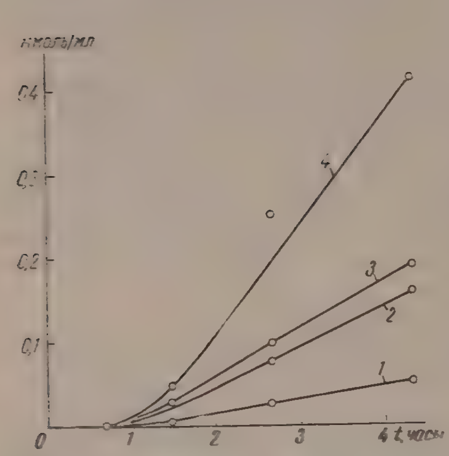


Рис. 2. Кинетические кривые накопления индивидуальных кислот при окислении *н*-гептана (150°). *1* — валериановая; *2* — масляная; *3* — пропионовая; *4* — уксусная + муравьиная кислоты

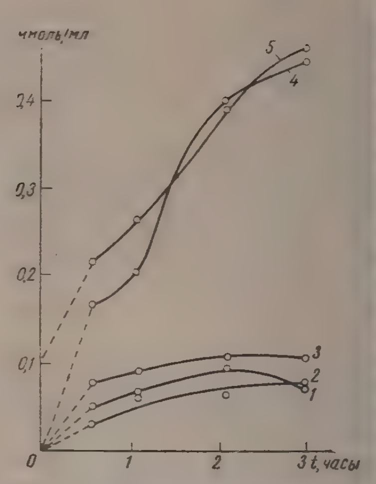


Рис. 3. Кинетические кривые накопления функциональных групп при окислении *н*-гептана с добавкой 0,11 *моль/л* масляного альдегида ($T = 140°$). *1* — перекиси; *2* — эфиры; *3* — спирты; *4* — кислоты; *5* — карбонильные

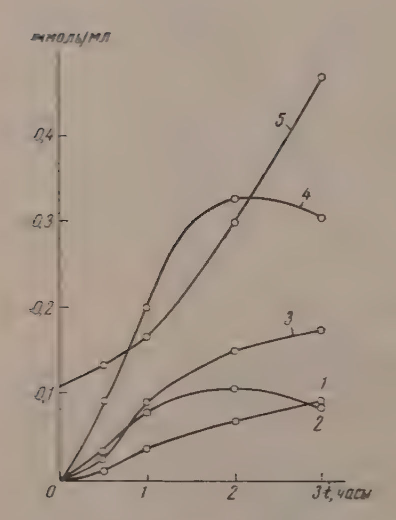


Рис. 4. Кинетические кривые накопления функциональных групп при окислении *н*-гептана с добавкой 0,11 *моль/л* масляной кислоты ($T = 140°$). *1* — эфиры; *2* — перекиси; *3* — спирты; *4* — кетоны; *5* — кислоты

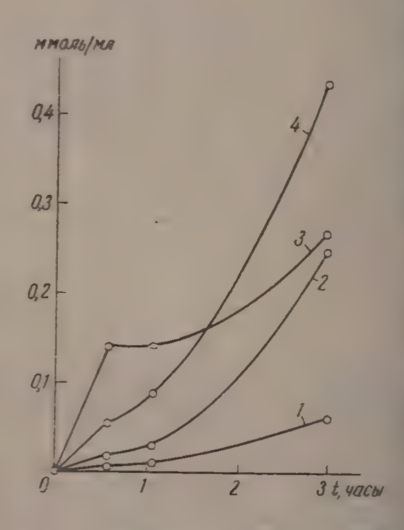


Рис. 5. Кинетические кривые накопления индивидуальных кислот при окислении *н*-гептана с добавкой масляного альдегида. *1* — валериановая; *2* — пропионовая; *3* — масляная; *4* — уксусная + муравьиная кислоты

Обращает на себя внимание большое расхождение в концентрациях уксусной и валериановой кислот.

Опыты с добавками. С целью проверки ряда предположений о механизме образования и окисления кислот, а также поведения альдегидов в реакционной среде, были проведены опыты с добавками масляного альдегида и масляной кислоты. Кинетическая картина этих двух опытов приведена на рис. 3 и 4. Кинетика накопления индивидуальных кислот показана на рис. 5 и 6.

В опыте с добавкой альдегида характерен излом, который наблюдается на всех кинетических кривых. Скорость процесса значительно выше, чем в опытах без добавок. В первой же пробе, взятой спустя 35 мин. после начала реакции, качественная реакция на альдегид дала практически отрицательный результат. При этом оказалось, что содержание масляной кислоты почти равно количеству добавленного альдегида. Если учесть, что небольшое количество кислоты образовалось в результате окисления *н*-гептана, то можно считать, что по крайней мере 90% масляного альдегида окислялись до соответствующей кислоты.

Добавка масляной кислоты также ускоряет реакцию. При этом сама кислота заметно не окисляется (рис. 6). К концу периода окисления в обоих случаях соотношение кислот приближается к величинам, которые мы наблюдали в опытах без добавок.

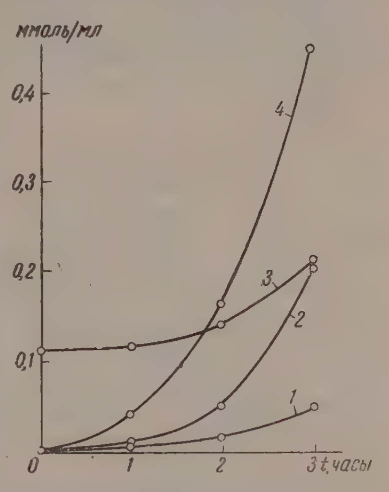


Рис. 6. Кинетические кривые накопления индивидуальных кислот при окислении *н*-гептана с добавкой масляной кислоты. *1* — валериановая; *2* — пропионовая; *3* — масляная; *4* — уксусная + муравьиная кислоты

Обсуждение результатов

Как видно из экспериментальных данных, характерной особенностью состава кислот, образующихся при окислении *н*-гептана, является резкое расхождение в концентрациях уксусной и валериановой кислот. Если принимать, что разрыв С — С связи в процессе окисления протекает по механизмам, рассмотренным выше, то такое расхождение может быть объяснено или тем, что альдегиды, образующиеся после распада кетоперекиси (или двухатомной перекиси), при своем окислении претерпевают дальнейший распад с укорочением углеродной цепи, или тем, что кислоты в процессе реакции сами подвергаются окислению, которое приводит к образованию кислот с меньшим молекулярным весом. Однако, как мы видели, окисление масляного альдегида приводит почти количественно к образованию масляной кислоты. Поэтому первое предположение не может быть приемлемым. Остается вопрос об окислении высших кислот до низших.

Как было показано ранее [12], карбоновые кислоты в среде окисляющегося углеводорода действительно подвергаются окислению, сопровождающемуся, как правило, их декарбоксилированием. Скорость и характер этого окисления зависят от природы кислоты. В молекуле кислоты наиболее реакционноспособным местом по отношению к внедрению кислорода является β — CH_2-группа, что приводит к образованию β-кислородного производного (по-видимому, кетокислоты), которое претерпевает декарбоксилирование с образованием соответствующего метилкетона. Окисление этих метилкетонов (ацетона — в случае масляной кислоты и метилэтилкетона — в случае валериановой) должно приводить в нашем случае к

образованию в реакции дополнительных количеств уксусной кислоты, которая окислению практически не подвергается и должна накапливаться в системе [12].

С этой точки зрения главным поставщиком дополнительных количеств уксусной кислоты должна быть валериановая кислота, так как ацетон, образующийся при окислении масляной кислоты окисляется значительно труднее, чем метилэтилкетон, молекула которого имеет реакционноспособную метиленовую группу. Окисление пропионовой кислоты также может приводить к образованию уксусной кислоты, однако, оно должно происходить через внедрение кислорода по α - СН связи, что протекает труднее, нежели внедрение по β - СН связи.

Таким образом, для того чтобы объяснение большой скорости накопления уксусной кислоты в реакции могло быть признано правильным с точки зрения разбираемого механизма разрыва С—С связи молекулы углеводорода необходимо, чтобы скорость окисления валериановой кислоты была равна по меньшей мере половине скорости накопления уксусной кислоты. Скорость окисления валериановой кислоты может быть приблизительно оценена из опыта с добавкой масляной кислоты, так как реакционноспособности этих кислот вряд ли будут сильно отличаться. Как мы видели, соотношение кислот, образующихся при окислении гептана на всем протяжении реакции остается приблизительно постоянным. Поэтому в опыте с добавкой масляной кислоты можно по кинетической кривой накопления, например, пропионовой кислоты построить кинетическую кривую накопления масляной кислоты, образующейся в реакции (см. рис. 6 и 7). Разности ординат кривых *1* и *2* (рис. 7) дадут нам точки кинетической кривой окисления масляной кислоты, прибавленной к гептану. Предполагая, что окисление масляной кислоты подчиняется первому порядку, можно оценить константу скорости этой реакции. В наших условиях она равна $3 \cdot 10^{-2}$ час$^{-1}$. Если, используя эту константу, оценить скорость окисления валериановой кислоты, то окажется, что она примерно на два порядка меньше скорости накопления уксусной кислоты по всему ходу реакции.

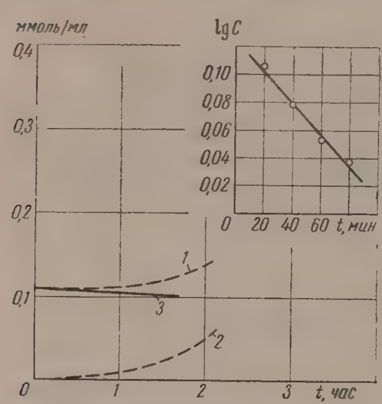


Рис. 7. Установление скорости окисления масляной кислоты. *1* — общее содержание масляной кислоты; *2* — кинетическая кривая масляной кислоты, образовавшейся при окислении; *3* — кинетическая кривая расхода добавленной кислоты

Отсюда следует, во-первых, что окисление высших кислот может давать лишь незначительную часть уксусной кислоты, и, во-вторых, что кинетические кривые кислот почти не искажены их дальнейшим окислением.

Таким образом, второе возможное объяснение резкого расхождения концентраций уксусной и валериановой кислот при окислении *н*-гептана также не выдерживает критики. Это означает, что предложенные в литературе механизмы разрыва С — С связи в процессе жидкофазного окисления углеводородов являются недостаточными для объяснения всего круга наблюдаемых явлений. Более подробные сведения о характере процессов разрыва С—С связи будут нами опубликованы в ближайшее время.

Выводы

1. Изучены некоторые кинетические закономерности окисления *н*-гептана в жидкой фазе при температуре 140 и 150° и давлении 33 *атм*. Получены кинетические кривые накопления продуктов реакции по функциональным группам, а также кинетические кривые накопления индивидуальных кислот.

2. Установлено, что соотношение кислот в процессе реакции остается приблизительно постоянным и равным: $C_2 + C_1 : C_3 : C_4 : C_5 = 8:4:3:1$.

3. Альдегиды, образующиеся в процессе реакции, практически полностью и с большой скоростью доокисляются до кислот.

4. Показано, что предложенные в литературе механизмы разрыва С—С связи в процессах жидкофазного окисления углеводородов не могут полностью объяснить наблюдаемое соотношение образующихся кислот.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
3.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Z. Benton, M. M. Wirth, Nature, 171, 269, 1953; W. Pritzkow, Angew. Chemie, 67, № 14/15, 399, 1955.
2. К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов, Гостоптехиздат, 1949 г.
3. W. Pritzkow, Ber. 88, 572, 1955; D. B. Sharp, S. E. Whitcomb, L. W. Patton, D. Moorhead, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1802, 1952.
4. А. Н. Башкиров, Я. Б. Чертков, Изв. АН СССР, Отд. техн. н. № 7, 817, 1947. E. Jantzen, W. Rheinheimer, W. Asche, Fette u. Seifen, 45, 388, 1938; Witzel, Fette u. Seifen, 46, 21, 1939.
5. И. В. Березин, А. А. Емелин, А. А. Константинов, Азерб. нефт. хозяйство, № 6, 15, 1954.
6. D. Wheller, Oil and Soap, 9, 89, 1932.
7. D. M. Smith, J. Mitchell, Analyt. Chem., 22, 750, 1950.
8. И. В. Березин, Докл. АН СССР, 99, 563, 1954.
9. T. L. Raine, F. Garner, Trans. Faraday Soc., 47, 896, 1952.
10. F. A. Vandenheuvel, E. R. Hayes, Analyt. Chem. 24, 960, 1952.
11. L. Ramsay, W. Patterson. J. Assoc. Offic., Agric. Chemists., 28, 644, 1945.
12. И. В. Березин, Б. И. Макалец, Л. Г. Чучукина, ж. органич. химии 28, 2718, 1959.

ON THE MECHANISM OF RUPTURE OF THE C — C BOND IN THE LIQUID PHASE OXIDATION OF *n*-HEPTANE BY MOLECULAR OXYGEN

I. V. Berezin and ***B. I. Makalets*** (*Moscow*)

Summary

Based on data concerning the kinetics of accumulation severally of the acids formed in the liquid phase oxidation of n-heptane by molecular oxygen it has been concluded that the mechanism of the C — C bond rupture of a n-alkane molecule reported in the literature cannot completely explain the observed acid ratios.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 10

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ОЗОНАТОРОВ

VI. ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ РАЗРЯДНОГО ПРОМЕЖУТКА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОЗОНАТОРОВ

Ю. В. Филиппов и В. П. Вендилло

Электрические характеристики озонаторов зависят от ряда конструктивных параметров. Основную роль среди этих параметров играет величина разрядного промежутка. Влияние величины разрядного промежутка на электрические характеристики озонаторов затрагивалось в ряде работ [1], однако эти работы имели чисто экспериментальный характер.

Электрическая теория озонаторов позволяет объяснить некоторые закономерности в изменении электрических характеристик озонаторов в зависимости от величины разрядного промежутка. С целью выяснения этих закономерностей нами было произведено изучение электрических характеристик озонаторов с переменной величиной разрядного промежутка.

Опыты проводились на озонаторах с переменными внутренними электродами, которые вставлялись в озонатор на шлифе. Такая конструкция позволяла достичь большую идентичность озонаторов с различными разрядными промежутками, обеспечивая в то же время достаточную равномерность промежутков по длине реакционной зоны. Конструкция озонаторов приведена на рис. 1.

Нами были использованы озонаторы с разрядными промежутками 0,5; 1,25; 2,0; 2,3; 3,0; 3,5 и 4,0 *мм*, геометрические размеры которых приведены в таблице. Опыты проводились на установке, схема которой описана ранее [2].

Геометрические размеры озонаторов

Озонатор	Диаметр, *мм*		Разрядн. промежуток, *мм*	Длина реакционной зоны, *мм*
	внутр. электрод	внешн. электрод		
1	23,0	24,0	0,5	250
2	22,5	25,0	1,25	250
3	20,0	24,0	2,0	250
4	20,4	25,0	2,3	250
5	19,0	25,0	3,0	250
6	17,0	25,0	3,5	250
7	16,0	24,0	4,0	250

Электрические характеристики озонаторов определялись при протоке кислорода с постоянной скоростью 100 *л/час*. Давление газа в установке поддерживалось постоянным и равнялось 780 *мм* рт. ст., температура воды, охлаждающей электроды, равнялась 23° С, частота тока составляла 1250 пер./сек.

Влияние величины разрядного промежутка на вольтамперные характеристики озонаторов

На рис. 2 приведены вольтамперные характеристики озонаторов с различными разрядными промежутками. Из приведенных вольтамперных характеристик можно видеть, что величина разрядного промежутка, как это и следует из электрической теории озонаторов, оказывает различное действие на части характеристик, соответствующих напряжениям ниже и выше критического.

При отсутствии разряда (при напряжениях ниже критического) наклон характеристик определяется общей электрической емкостью озона-

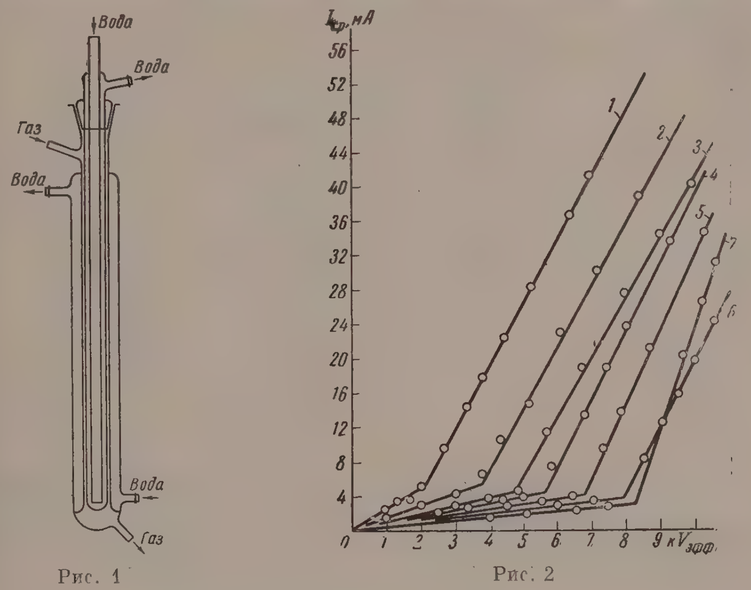


Рис. 1. Схема озонатора

Рис. 2. Вольтамперные характеристики озонаторов с разрядными промежутками: *1*—0,5 *мм*; *2*—1,25 *мм*; *3*—2 *мм*; *4*—2,3 *мм*; *5*—3 *мм*; *6*—3,5 *мм*; *7*—4 *мм*

торов [2, 3]. Поэтому величина разрядного промежутка оказывает существенное влияние на наклон этой части вольтамперной характеристики.

С изменением величины разрядного промежутка изменяется только емкость разрядного промежутка, следовательно, можно написать, что

$$C_{\text{п}} = \frac{a\varepsilon S}{4\pi d} = \frac{C_{\text{п}}^{0}}{d}, \qquad (1)$$

где $C_{\text{п}}$— электрическая емкость разрядного промежутка; a — числовой коэффициент, зависящий от принятых единиц изменения; ε — диэлектрическая постоянная газа, находящегося в озонаторе; S — площадь электродов озонатора; d — величина разрядного промежутка в миллиметрах; $C_{\text{п}}^{0}$— емкость разрядного промежутка подобного озонатора с величиной разрядного промежутка в 1 *мм*.

В таком случае для обратной величины общей емкости озонатора получим

$$\frac{1}{C_{\text{общ}}} = \frac{1}{C_{\text{б}}} + \frac{a}{C_{\text{п}}^{0}}; \qquad (2)$$

где $C_{общ}$ — общая емкость озонатора; $C_б$ — емкость барьеров, т. е. если озонаторы имеют равную емкость барьеров, то обратные величины их емкостей должны быть линейной функцией от величины разрядного промежутка.

На рис. 3 приведен график зависимости обратных емкостей озонаторов, рассчитанных по их вольтамперным характеристикам, от величины разрядного промежутка. Как видно из графика, данные для большинства озонаторов приближенно соответствуют линейной зависимости. Это говорит о том, что использованная конструкция озонаторов обеспечила равенство емкости их барьеров для большинства исследованных озонаторов.

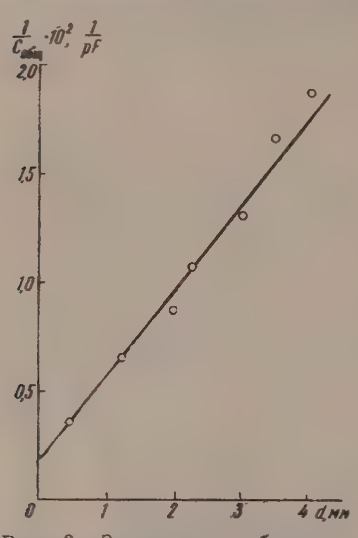


Рис. 3. Зависимость обратных емкостей озонаторов от величины разрядного промежутка

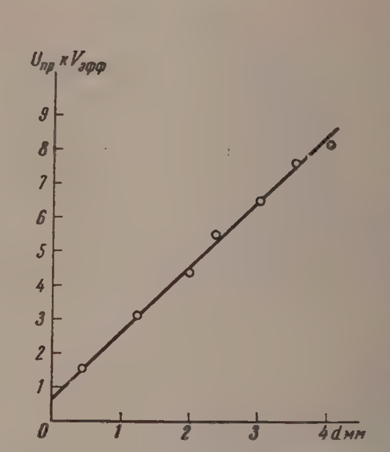


Рис. 4. Зависимость напряжения пробоя от величины разрядного промежутка

При напряжениях выше критического, т. е. при наличии разряда в озонаторе, наклон вольтамперных характеристик определяется в первом приближении емкостью диэлектрических барьеров озонаторов. Но возможны искажения этих частей характеристик, особенно для озонаторов с большими разрядными промежутками, заключающиеся как в нарушении прямолинейности этих участков характеристик, так и в изменении их наклона [2, 3]. Однако общий вид характеристик, полученных нами, позволяет сделать некоторые выводы о влиянии на них величины разрядного промежутка.

Так как величина разрядного промежутка не оказывает влияния на емкость диэлектрических барьеров, которая у используемых озонаторов, как мы видели ранее, примерно одинакова, то характеристики для различных озонаторов должны в первом приближении идти параллельно друг другу, что и наблюдается на опыте для большинства озонаторов.

Сдвиг характеристик по оси напряжений определяется изменением величины напряжения горения разряда с изменением величины разрядного промежутка. Правда, искажения характеристик озонаторов с большими разрядными промежутками затрудняют точное определение для них напряжения горения. Однако можно примерно определить величину напряжения на разрядном промежутке при первичном возникновении разряда, т. е. при токе через озонатор, близком к критическому, или токе разряда, близком к нулю. Эти напряжения определялись по отрезкам,

тсекаемым на оси обсцисс прямыми, проведенными через участки характеристик, соответствующие горящему разряду.

Напряжение на разрядном промежутке при первичном возникновении разряда некоторым образом напоминает напряжение «пробоя» разрядного промежутка. Поэтому в дальнейшем мы будем называть его, правда довольно условно, «напряжением пробоя». На рис. 4 приведен график зависимости напряжения пробоя от величины разрядного промежутка. Как видно из графика, для большинства озонаторов соблюдается линейная зависимость. Эта зависимость описывается уравнением:

$$V_{\text{пр}} = 0{,}7 + 1{,}9d, \qquad (3)$$

где $V_{\text{пр}}$ — напряжение пробоя в kV (киловольтах).

Подобная зависимость говорит о том, что в нашем случае выполняется закон Пашена, т. е. осуществляется форма разряда, близкая к начальной стадии возникновения самостоятельного разряда.

Однако величина градиента потенциала (19,7 kV/*см*) несколько меньше пробивного потенциала для воздуха при атмосферном давлении. Постоянство градиента потенциала при изменении разрядного промежутка, а также наличие постоянного падения потенциала, к которому стремится разность потенциалов при уменьшении разрядного промежутка до нуля, аналогична картине, имеющей место в обычных формах разряда (тлеющий разряд, дуга) с их катодным падением потенциала и с постоянным градиентом потенциала в положительном столбе.

Величина градиента потенциала в нашем случае во много раз больше градиента потенциала в тлеющем разряде. Этот факт может быть связан со значительным увеличением убыли энергии электронов благодаря наличию большого числа столкновений, ответственных, в частности, за химические процессы, протекающие в разряде.

Из-за искажения вольтамперных характеристик озонаторов с большими разрядными промежутками из полученных данных трудно определить зависимость напряжения горения разряда от величины разрядного промежутка. Для решения этой задачи необходимы специальные осциллографические исследования разряда. Однако некоторые выводы в этом отношении могут быть сделаны из зависимости напряжения пробоя от величины разрядного промежутка.

Напряжение пробоя примерно равно напряжению горения ($V_{\text{г}}$) разряда для озонаторов с малыми разрядными промежутками. Для озонаторов с большими разрядными промежутками напряжения пробоя и горения разряда могут значительно отличаться друг от друга. Однако и в этом случае мы можем считать, что $V_{\text{г}} \approx V_{\text{пр}}$, если ток близок к критическому.

Полученное выше соотношение (3) позволяет вычислить зависимость среднего значения тока от величины разрядного промежутка при постоянном напряжении (если только, в силу отмеченного выше, ток через озонаторы с большими разрядными промежутками при этом напряжении близок к критическому). В этом случае будем иметь согласно [3]:

$$I = \frac{2}{\pi}(V_0 - a - bd)\, C_б \omega, \qquad (4)$$

или

$$I = A - Bd, \qquad (5)$$

где $V_{\text{г}} = a + bd$ из уравнения (3), ω — круговая частота, V_0 — амплитудное значение напряжения, A и B — постоянные.

Таким образом, средний ток должен быть убывающей линейной функцией от величины разрядного промежутка.

На рис. 5 приведен график зависимости средних значений тока от величины разрядного промежутка для различных озонаторов при напряже-

нии 8 $kV_{эфф}$. Экспериментальные данные хорошо удовлетворяют линей ной зависимости, тем более, если учесть, что для соблюдения этой зави симости требуется постоянство емкости диэлектрических барьеров у раз личных озонаторов.

Зависимость мощности озонаторов от величины разрядного промежутк

Так же как и для тока зависимость мощности от величины разряд ного промежутка может быть количественно определена из полученны данных только при постоянном напряжении и когда ток через озонатор с большими разрядными промежутками при этом напряжении близок критическому.

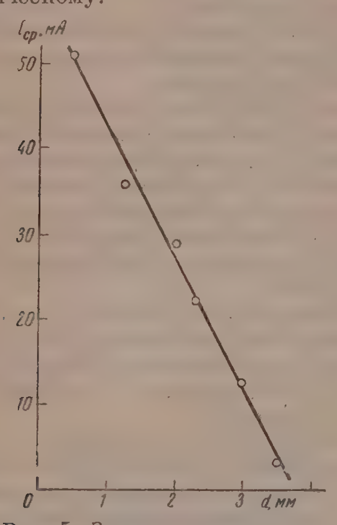


Рис. 5. Зависимость средних значений токов от величины разрядного промежутка

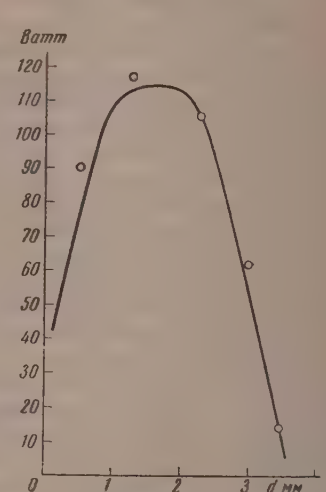


Рис. 6. Зависимость активной мощности озонаторов от величины разрядного промежутка

Вольтамперная мощность при постоянном напряжении, если опред лять ее как произведение амплитудного напряжения на среднее значени силы тока [4], будет, как это можно видеть из уравнения (5), убывающе линейной функцией от величины разрядного промежутка. Активная мощ ность озонатора может быть найдена, если подставить в уравнение для е определения [5]:

$$W = V_г\left[\frac{2}{\pi}(V_0 - V_г)\,C_б\omega - V_гC_п\omega\right], \qquad ($$

значения $C_п$ и $V_г \approx V_{пр}$ из уравнений (1) и (3).

$$W = (a + bd)\left[\frac{2}{\pi}(V_0 - a - bd)\,C_б\omega - (a + bd)\frac{C_п^0\omega}{d}\right]. \qquad ($$

Полученная формула не содержит неизвестных параметров и поэтом позволяет теоретически рассчитать зависимость активной мощности оз наторов от величины разрядного промежутка при заданном напряжен V_0.

Нами был произведен такой расчет для исследованных озонаторов пр напряжении 8 $kV_{эфф}$. На рис. 6 приведена теоретически рассчитанная кр вая зависимости активной мощности от величины разрядного промежутк Измеренные при напряжении 8 $kV_{эфф}$ калориметрическим методом [

мощности озонаторов нанесены в виде точек. Как видно из графика, совпадение экспериментальных и теоретических данных достаточно удовлетворительно.

Активная мощность озонаторов проходит через максимум при величине разрядного промежутка, примерно равной 2 *мм*, а затем резко падает и становится равной нулю уже при разрядном промежутке меньшем 4 *мм*. Легко показать из анализа уравнения (7), что активная мощность обращается в нуль при величине разрядного промежутка, для которого взятое напряжение 8 $kV_{эфф}$ равно критическому. Положение максимума на кривой также может быть найдено аналитически. Приравнивая нулю производную от активной мощности по величине разрядного промежутка, получим

$$d_m^3 - d_m^2\left(\frac{V_0}{2b} - \frac{a}{b} - \frac{C_п^0}{2C_б}\right) - \frac{a^2C_п^0}{2b^2C_б} = 0 \qquad (8)$$

Решение полученного уравнения в общем виде затруднительно, однако можно найти приближенное решение, по крайней мере для случая, когда d_m не слишком мало. Сравнение отдельных членов уравнения (8) показывает, что член, не содержащий d_m, мал по сравнению с другими членами (он имеет величину порядка 10^{-2}, в то время как остальные члены — порядка целых единиц, если d выражать в миллиметрах). Поэтому мы можем в первом приближении пренебречь этим членом:

$$d_m \approx \frac{V_a}{2b} - \frac{a}{b} - \frac{C_п^0}{2C_б}. \qquad (9)$$

Полученное уравнение легко разрешается относительно d_m.

Вычисление для нашего случая дает $d_m = 1{,}7$ *мм*, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Из уравнения (9), кроме того, можно сделать важный вывод о том, что величина d_m зависит от приложенного к озонатору напряжения V_0. Поэтому нет никакой оптимальной величины разрядного промежутка в отношении мощности озонатора, и следовательно, выбор величины разрядного промежутка зависит от режима работы озонатора.

Искажение вольтамперных характеристик озонаторов с большими разрядными промежутками не позволяет количественно определить зависимость мощности озонатора от величины разрядного промежутка при постоянной силе тока. Однако качественно эта зависимость может быть найдена. Принимая по-прежнему, что:

$$V_г = V_{пр} = a + bd, \qquad (10)$$

получим из уравнения для определения мощности при постоянной силе тока [5]:

$$W = (a + bd)\left[I - \frac{2}{\pi}(a + bd)\frac{C_п^0\omega}{d}\right]. \qquad (11)$$

Для выяснения наличия экстремальных точек приравниваем нулю производную мощности по величине разрядного промежутка

$$\frac{dW}{d«d»} = \left[b\left(I - \frac{2}{\pi}b\omega C_п^0\right) + \frac{2}{\pi}\frac{a^2\omega C_п^0}{d^2}\right] = 0. \qquad (12)$$

Из полученного уравнения (12) найдем выражение для $d_{экстр}$

$$d_{экстр} = \sqrt{\frac{\frac{2}{\pi}a^2 C_п^0 \omega}{b\left(\frac{2}{\pi}b\omega C_п^0 - I\right)}}. \qquad (13)$$

Из уравнения (13) видно, что $d_{экстр}$ может иметь действительное значение только при $I < \frac{2}{\pi} b\omega C_п^0$, но при этом W отрицательно, что не имеет физического смысла. Легко показать, что в этом случае величина $\frac{2}{\pi} b\omega C_п^0$ меньше критического тока, т. е. что разряд в озонаторе не происходит. Действительно, критический ток равен $\frac{2}{\pi} V_г C_п \omega$. Так как $V_г \approx \approx a + bd$ и $C_п = \frac{C_п^0}{d}$, то

$$\frac{2}{\pi} V_г C_п \omega = \frac{2}{\pi}(a + bd) C_п \omega > \frac{2}{\pi} bd C_п \omega = \frac{2}{\pi} b C_п^0 \omega. \quad (14)$$

Таким образом, при постоянной силе тока кривая зависимости активной мощности от величины разрядного промежутка не имеет экстремальных точек в области сил токов, отвечающих горящему разряду. Активная мощность монотонно возрастает с увеличением разрядного промежутка.

Выводы

1. Проведено изучение зависимости вольтамперных характеристик и мощности озонаторов от величины разрядного промежутка.

2. Величина разрядного промежутка оказывает различное влияние на вольтамперные характеристики озонаторов при напряжениях ниже и выше критического. При напряжениях ниже критического происходит изменение наклона характеристик. При напряжениях выше критического происходит сдвиг характеристик по оси напряжений, что связано с изменением напряжения горения разряда.

Найдено, что напряжение горения разряда при токах, близких к критическому (напряжение пробоя), является линейной функцией от величины разрядного промежутка.

3. Выведены уравнения зависимости активной мощности озонаторов от величины разрядного промежутка при постоянном напряжении на озонаторе и при постоянной силе тока. Показано, что при постоянном напряжении активная мощность озонатора с увеличением разрядного промежутка проходит через максимум, положение которого, в основном определяется величиной напряжения, приложенного к озонатору. При постоянной силе тока активная мощность не имеет экстремальных точек и монотонно возрастает с увеличением разрядного промежутка.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 3. IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Nernst, Wied. Ann., 57, 212, 1896; A. W. Ewell. Ann. J. of Scienes (4) 22, 368, 1906; E. Warburg u. G. Leithäser, Ann. Physik, 28, 17, 1908; E. Warburg, Z. techn. Phys., 4, 450, 1923.
2. Ю. В. Филиппов, Ю. М. Емельянов, Ж. физ. химии, 31, 896, 1957.
3. Ю. В. Филиппов, Ю. М. Емельянов, Ж. физ. химии, 32, 2817, 1958.
4. Ю. В. Филиппов, Ю. М. Емельянов, Ж. физ. химии, 33, 1 80, 1959.
5. Ю. М. Емельянов, Ю. В. Филиппов, Ж. физ. химии, 33, 1042, 1959.

ELECTRICAL THEORY OF OZONIZERS

VI. EFFECT OF THE SIZE OF THE DISCHARGE GAP ON THE ELECTRICAL CHARACTERISTICS OF OZONIZERS

Yu. V. Filippov and *V. P. Vendillo* (*Moscow*)

Summary

The voltampere characteristics of ozonizers have been studied as a function of the size of the discharge gap. The size of the latter affects the characteristics differently below or above the critical voltage.

The active capacity of ozonizers at constant voltage passes through a maximum with increase in the discharge gap. At constant current strength the active power increases unilaterally with the gap.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 10

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕЛЕНАТА СЕРЕБРА

Н. М. Селиванова, Г. А. Зубова и Е. И. Финкельштейн

Термодинамические свойства селената серебра изучены недостаточно, и рекомендуемые величины для этой соли не являются надежными.

Так Мецнер [1] измерял при 15° теплоты реакции взаимодействия нитрата серебра с селенатом калия и получил в одном случае —2,12 и в другом —8,48 *ккал / моль*; автор не вводил поправки на разбавление сливаемых растворов.

В последней сводке термодинамических констант [2] для теплоты образования из элементов кристаллического селената серебра рекомендуется величина $\Delta H^0_{298,16} = -94,7$ *ккал / моль* с ссылкой на работу Мецнера. Однако проведенные нами расчеты с использованием рекомендуемых в этом же справочнике значений $\Delta H^0_{298,16}$ для ионов $Ag^+_{aq\infty}$ и $SeO^{2-}_{4\,aq\infty}$ показывают, что величина —94,7 *ккал* представляет собою теплоту образования Ag_2SeO_4 в бесконечно разбавленном растворе. Поэтому значение энтропии $Ag_2SeO_{4\,крист}$ (48 энтр. ед. [2,3]), вычисленное с использованием этой величины, не может быть верным.

Последующие вычисления энтропии водного иона $SeO^{2-}_{4\,aq}$ из имеющихся данных для селената серебра с устранением указанной выше ошибки приводят к величине 8,78 энтр. ед.; эта величина заметно отличается от значений энтропии $SeO^{2-}_{4\,aq}$, полученных по другим селенатам (по $SrSeO_4$ 5,48; по $BaSeO_4$ 5,16 и по $PbSeO_4$ 5,41 энтр. ед. [4]) и по селеновой кислоте (5,70 энтр. ед. [2,3]).

Таким образом, термодинамические исследования селената серебра не приводят к взаимносогласующимся результатам. Поэтому мы предприняли ревизию этих исследований, пользуясь двумя разными методами, а именно: 1) определением растворимости Ag_2SeO_4 в воде при 25° и 2) калориметрическим определением теплоты осаждения Ag_2SeO_4 из водного раствора при стандартных условиях с последующей термодинамической обработкой полученных экспериментальных данных.

Свободная энергия, растворимость и произведение растворимости селената серебра в водном растворе

Растворимость селената серебра в воде впервые была определена Мейером и Хинке [5], которые при 25° нашли ее равной $6,04 \cdot 10^{-5}$ *моль/л*. При этом концентрация серебра в растворе определялась титрованием с соляной кислотой и не контролировалось время достижения равновесного состояния.

Позднее Гельбах и Кинг [6] нашли растворимость селената серебра в воде при этой же температуре равной $2,42 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*; авторы контролировали время достижения равновесного состояния и концентрацию серебра в растворе определяли весовым методом в виде бромида. В обоих случаях полученные значения растворимости сильно отличаются друг от друга.

В наших опытах селенат серебра был получен смешением стехиометрических количеств дважды перекристаллизованного из бидистиллата нитрата серебра и селеновой кислоты, с последующими промывкой водой и

высушиванием при температуре ~50° выпавшего осадка. Селеновая кислота синтезировалась по описанному ранее способу [7].

Содержание серебра в полученной сухой соли составляет 60,04% против 60,14% от теории. Удельный вес (пикнометрические определения в ацетоне) $d_4^{20} = 5,63$. В поле зрения микроскопа видны очень мелкие блестящие ромбические кристаллы.

Равновесие растворимости Ag_2SeO_4 достигалось в термостате при 25 ± 0.1° в течение 15—20 дней и затем в полученном растворе определялась концентрация серебра.

Так как полярографический метод, которым мы ранее пользовались для определения растворимости труднорастворимых селенатов [7], а также калориметрический и нефелометрический методы [8, 9] определения малых количеств серебра оказались непригодными при работе с Ag_2SeO_4 (аскорбиновая кислота, глюкоза, гидрохинон и другие восстановители одновременно с серебром выделяют свободный селен), концентрация серебра в полученном растворе определялась турбидиметрическим путем. При этом использовалась способность малых количеств ионов серебра давать опалесцирующую муть с ионами Cl^- [9]. Определение производилось следующим образом: к 2—10 *мл* исследуемого раствора селената серебра добавлялись 10 капель 1%-ного раствора желатины, 2 *мл* HCl (1:1) и общий объем доводился до 100 *мл*. Через 15 мин. раствор колориметрировался в фотоколориметре с применением синего светофильтра. Для приготовления стандартных растворов использовался нитрат серебра. Результаты определений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Растворимость Ag_2SeO_4 в воде при 25°

№ опытов	Время перемешивания в термостате в днях	Ag_2SeO_4, моль/л	Lp, Ag_2SeO_4
1	15	$1.25 \cdot 10^{-3}$	
	18	$1.24 \cdot 10^{-3}$	
2	15	$1,23 \cdot 10^{-3}$	
	18	$1,25 \cdot 10^{-3}$	
	20	$1.24 \cdot 10^{-3}$	
	Среднее:	$1,24 \cdot 10^{-3}$	$1,91 \cdot 10^{-9}$

Полученные результаты заметно отличаются от данных Мейера и Хинке и более близки к величинам Гельбаха и Кинга.

Произведение активных концентраций ионов селената серебра вычислялось по формуле $L_a = \gamma^3 L_p$ и оказалось равным $1,23 \cdot 10^{-9}$. Необходимые значения γ рассчитывались по формуле первого приближения Дебая — Гюккеля ($\gamma = 0,866$). При помощи $L_a = 1.23 \cdot 10^{-9}$ вычислялась величина изменения свободной энергии селената серебра при образовании его из водных ионов ($\Delta F^0_{298,16} = -RT \ln L_a$):

$$2Ag^+ + SeO_4^{2-} = Ag_2SeO_4; \quad \Delta F^0_{298,16} - 12200 \text{ кал.} \tag{1}$$

Заимствуя из последней сводки термодинамических констант [2] значения свободных энергий образования водного селенат-иона (—105 420) и иона серебра (18 430), а также учитывая приведенные выше наши данные, получаем величину изменения свободной энергии (изобарного потенциала) при образовании селената серебра из элементов:

$$2Ag_{крист} + Se_{крист} + 2O_{2\,газ} = Ag_2SeO_{4\,крист}; \tag{2}$$

$$\Delta F^0_{298,16} = -80,760 \text{ кал} = -80,78 \text{ ккал/мол.}$$

Теплота образования из элементов кристаллического селената серебра

Теплота образования из элементов Ag_2SeO_4 крист определялась путем измерения теплот осаждения этой соли из водных растворов. Измерения производились в изотермическом калориметре, описанном нами ранее [4].

[П]ри этом в калориметрический стакан вводился водный раствор нитрата [с]еребра, а в ампулу 7,07 *M* раствор селеновой кислоты. В начале глав[н]ого периода ампула раздавливалась стеклянной палочкой, и кислота [р]еагировала с раствором нитрата серебра. Продолжительность главного [п]ериода во всех случаях не превышала 1—1,5 мин. Водяное число опре[д]елялось в конце каждого опыта. Поправка на радиацию вносилась, [к]ак обычно, по формуле Реньо — Пфаундлера — Усова; величина ее коле[б]алась в пределах от 0,19 до 0,60%.

Ввиду отсутствия в литературе точных данных о теплоте разбавления [7],07 *M* селеновой кислоты с получением растворов используемых нами [к]онцентраций (разбавление 1 : 850), нами предварительно были произ[в]едены соответствующие измерения, результаты которых представлены [в] табл. 2.

Таблица 2

Теплота разбавления 7,07 мол. раствора H_2SeO_4
(до концентрации 1 : 850)

№ [о]пытов	Вес воды, *г*	Вес чистой H_2SeO_4 в ампуле (3 *мл* 7,07 *мол* раствора), *г*	Подъем температуры при растворении (испр.), °С	Поправка на радиацию, %	Подъем температуры при определении водяного числа (испр.), °С	Поправка на радиацию, %	Теплота разбавления H_2SeO_4 *ккал/моль* $Q_{разб.}$
1	320,00	3,0753	0,339	0	0,773	0,63	5,920
2	320,00	3,0753	0,340	0,20	0,936	0,66	5,920
3	320,00	3,0753	0,340	0,14	1,123	0,70	5,990

Среднее 5,94 (±0,02)

Полученная величина использовалась для определения теплоты осаж[д]ения селената серебра, которая вычислялась по разности:

$$Q_{осажд} = Q_{реакции} - Q_{разб.}$$

[Н]иже в табл. 4 приведены результаты определений теплоты осаждения [A]g_2SeO_4 из водных растворов в калориях ($t = 25°$). В среднем мы принимаем [1]0,37±0,03 *ккал/моль* (±0,18%). Данные анализа образовавшегося в [к]алориметре осадка селената серебра показывают, что содержание в нем [с]еребра составляет 60,02% против 60,15% по теории для Ag_2SeO_4; удель[н]ый вес $d_4^{20} = 5,62$; рентгенограмма Дебая—Шеррера этого осадка совпадает [с] рентгенограммой ранее синтезированного Ag_2SeO_4 (табл. 3).

Таблица 3

Межплоскостные расстояния (*d*) наиболее интенсивных линий Ag_2SeO_4 (отфильтрованное Cu-излучение)

Синтезированный Ag_2SeO_4		Ag_2SeO_4, полученный в калориметре	
d	Интенсивность линий по 10-балльной шкале	*d*	Интенсивность линии по 10-балльной шкале
3,35	8	3,34	8
3,20	10	3,20	10
2,71	6	2,70	6
1,95	6	1,97	6
1,74	6	1,74	6
1,61	8	1,61	8
1,262	6	1,263	6
1,132	6	1,132	6

Таблица 4

Теплота осаждения селената серебра (теплота образования Ag_2SeO_4 из водных ионов)

№ опытов	Вес чистой H_2SeO_4 в ампуле, г	Вес $AgNO_3$, г	Вес раствора $AgNO_3$, г	Подъем температуры при реакции (испр.) °C	Поправка на радиацию, %	Подъем температуры при определении водяного числа (испр.), °C	Поправка на радиацию, %	Теплота реакции на моль Ag_2SeO_4, ккал	Теплота осаждения на моль Ag_2SeO_4, ккал
1	3,0753	7,2045	325,00	0,951	0,31	0,791	0,48	16,30	10,38
2	3,0753	7,2046	325,00	0,950	0,60	0,828	0,25	16,29	10,27
3	3,0753	7,2047	325,00	0,953	0,31	0,767	0,53	16,37	10,45
4	3,0753	7,2047	325,00	0,950	0,19	0,795	0,75	16,27	10,35
5	3,0753	7,2047	325,00	0,950	0,39	1,304	1,50	16,32	10,40
							Среднее:	16,31	10,37

Комбинируя полученную величину (— 10,37 *ккал / моль* с применением термодинамического правила знаков) с данными для теплот образования ионов $Ag^{+}_{aq\infty}$ (25,31 *ккал*) и $SeO^{2-}_{4\,aq\,\infty}$ (—145,30 *ккал*) по последней сводке термодинамических констант [2], получаем для теплоты образования из элементов $Ag_2SeO_{4\,крист}$ $\Delta H^0_{298.16} = -105{,}05$ *ккал / моль* (вместо — 94,70 *ккал / моль* по [2,3] и — 106,25 *ккал / моль* по Мецнеру [1]).

Вычисление энтропии селената серебра и селенат-иона в водном растворе

Полученный нами материал дает возможность произвести некоторые расчеты энтропии. Ее изменение в реакции (2) может быть найдено из свободной энергии, равной по нашим определениям — 80 780 *кал* и теплоты образования селената серебра из элементов, составляющей —105 070 *кал*.

Изменение энтропии в реакции равно

$$\Delta S = \frac{-105\,050 + 80\,780}{298} = -81{,}44 \text{ энтр. ед.}$$

Учитывая значения абсолютных энтропий селена, кислорода и металлического серебра (2), вычисляем абсолютную энтропию кристаллического селената серебра:

$$S^0_{298.16} = 46{,}91 \text{ энтр. ед.}$$

Значение энтропии Ag_2SeO_4 позволяет нам использовать уравнение (1) для нахождения энтропии водного селенат-иона. Применяя наши данные для теплоты осаждения селената серебра из насыщенного водного раствора ($\Delta H^0_{298,16} = -10\ 370$ *кал*) и данные для изменения свободной энергии в этом же процессе ($\Delta F^0_{298,16} = -12\ 200$ *кал*), получаем для $\Delta S^0_{298,16}$ в реакции (1):

$$\Delta S_{298.16} = -\frac{10\,390 + 12\,200}{298} = 6{,}14 \text{ энтр. ед.}$$

Комбинируя полученную величину с значением энтропии водного иона серебра [17,67 энтр. ед. (2)], получаем для энтропии водного селенат-иона в водном растворе

$$S^0_{298,16} = 5{,}50 \text{ энтр. ед.}$$

Полученная величина находится в хорошем соответствии с значениями энтропии водного селенат-иона, вычисленными из данных для других селенатов и селеновой кислоты (5,70 энтр. ед.).

В заключение выражаем глубокую благодарность чл.- корр. АН СССР А. Ф. Капустинскому за критическое обсуждение данной работы.

Выводы

1. В результате измерений, описанных в нашей статье, найдено: растворимость селената серебра в воде при 25° равна $1,26 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*; для реакции

$$2Ag_{крист} + Se_{крист} + 2O_{2\ газ} = Ag_2SeO_{4\ крист};$$

$$\Delta H^0_{296,16} = -105,05\ ккал/моль$$

$$\Delta F^0_{298,16} = -80,78\ ккал/моль.$$

2. Из полученных данных вычислено значение энтропии иона SeO_{4aq}

$$S^0_{298,16} = 5,50\ \text{энтр. ед.}$$

Химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
4. V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. M. K. Metzner, C. R., 123, 999, 1896; Ann. chim. phys., 15, (7), 203, 1898.
2. F. Rossini, D. Wagman, W. Evans, S. Levine and I. Jaffe, Selected values of chemical thermodynamic properties, Washington, 1952.
3. В. М. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, перевод под ред. проф. К. В. Астахова, М., 1954, стр. 196.
4. Н. М. Селиванова, А. Ф. Капустинский, Г. А. Зубова, Термохимические свойства труднорастворимых селенатов и энтропия селенат-иона в водном растворе.
5. J. Meyer, W. Hinke, Z. anorgan. Chem., 204, 30, 1932.
6. R. W. Gelbach, G. B. King, J. Amer. Chem. Soc., 64, 1054, 1942.
7. Н. М. Селиванова, А. Ф. Капустинский, Ж. физ. химии, 27, 565, 1953.
8. Е. А. Никитина, Заводск. лаборатория, № 9, 1040, 1953.
9. Е. Б. Сендэл, Колориметрическое определение следов металлов, Госхимиздат, 1949, стр. 457.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SILVER SELENATE

N. M. Selivanova, G. A. Zubova and ***E. I. Finkel'shtein*** (*Moscow*)

Summary

Determination of the solubility and heat of precipitation of silver selenate gave the following results: solubility of Ag_2SeO_4 in water at 25° equals $1.26 \cdot 10^{-3}$ moles/l. For the reaction

$$2Ag_{cryst} + Se_{cryst} + 2O_{2gas} = Ag_2SeO_{4cryst}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298.16} = -105.05\ kcal/mole \quad \text{and} \quad \Delta F^{\circ}_{298.16} = -80.78\ kcal/mole$$

The value of entropy of the hydrated ion SeO_{4aq} $S_{298.16}$ calculated from the data obtained proved to be 5.50 e. u.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

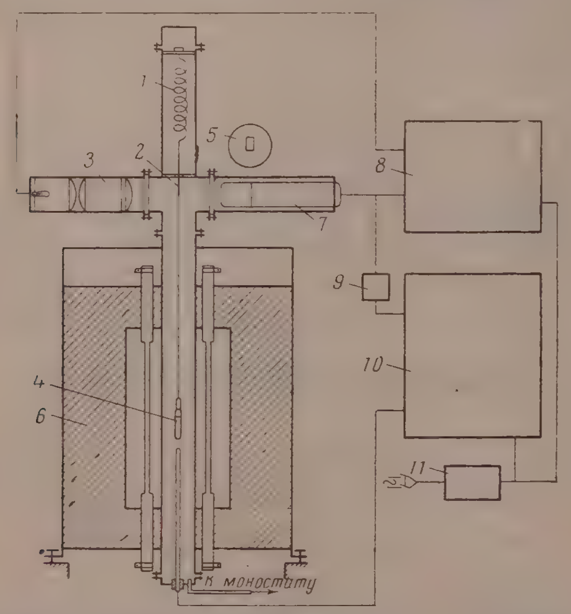
Т. XXXIII 1959 № 10

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

АВТОМАТИЧЕСКИЕ ВЕСЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УПРУГОСТИ ПАРА ДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

М. М. Ветюков, Р. Г. Чувиляев и С. Н. Школьников

Определение упругости пара динамическим методом основано на изменении скорости испарения вещества при переходе через точку кипения. Пробирка с исследуемым веществом равномерно нагревается при постоянном давлении в системе. Вес пробирки и температура фиксируются во времени. По перегибу на кривой вес — время определяют температуру кипения вещества при данном давлении.



Общая схема автоматических весов: *1* — стальная пружина; *2* — алюминиевый экран; *3* — осветитель равномерного света; *4* — пробирка с исследуемым веществом; *5* — диафрагма фотоумножителя; *6* — печь; *7* — фотоэлектронный умножитель; *8* — высоковольтный выпрямитель; *9* — сопротивление в анодной цепи фотоумножителя; *10* — электронный потенциометр ЭПП-09; *11* — стабилизатор напряжения

Описываемые весы (рисунок) позволяют на одном графике одновременно записывать температуру и изменение веса пробирки. Они состоят из стальной пружины *1*, на которой подвешена пробирка *4*, и регистрирующего устройства.

Нас не интересовала воспроизводимость показаний пружинных весов, поскольку при определении упругости пара необходимо определить лишь относительное изменение веса пробирки в течение одного опыта.

Регистрирующее устройство построено на принципе прямого фотометрирования. но состоит из осветителя равномерного света *3*, экрана *2*, диафрагмы *5* и фотоэлек-ронного умножителя *7*.

Осветитель собран из источника света (автомобильная лампочка), конденсора, очечной диафрагмы с отверстием диаметром 0,5 *мм*, плоскопараллельного стекла, тделяющего осветитель от печного пространства, и коллиматорной линзы. Диафраг-а *5* имеет прямоугольное отверстие 6 × 10 *мм*. Фотоэлектронный умножитель типа ЭУ-11 с плоским (торцовым) полупрозрачным сурьмяноцезиевым фотокатодом сквоз-ого действия обладает постоянной зонной характеристикой и позволяет иметь прямо-инейную зависимость между световым потоком и анодным током до 50 mA.

Питание фотоэлектронного умножителя и осветителя осуществляется от электро-агнитного стабилизатора напряжения *11*, высоковольтного выпрямителя *8*, собран-ого на кенотронах, и делителя напряжения, состоящего из цепочки газовых стаби-изаторов напряжения. В анодную цепь фотоумножителя включено сопротивление *9*, апряжение с которого подается на регистрирующий прибор *10* — электронный по-нциометр ЭПП-09. К нему же подключена термопара, измеряющая температуру печи.

Равномерный поток света, падающий на диафрагму, перекрывается экраном, еремещение которого пропорционально изменению веса пробирки. Ток в анодной цепи отоумножителя пропорционален падающему световому потоку, а напряжение, сни-емое с сопротивления *9*, пропорционально протекающему по нему току и, в конечном чете, перемещению экрана, т. е. весу пробирки. Таким образом, на диаграмме ЭПП-09 дновременно записываются температура и вес пробирки во времени.

Пропорциональность между перемещением экрана и анодным током фотоумно-ителя была предварительно проверена. Оказалось, что соответствующая характе-истика отклоняется от прямой не более чем на 0,5%, что не превышает класс точности ПП-09.

Чувствительность регистрирующей схемы может варьироваться в зависимости т размеров точечной диафрагмы осветителя, ширины диафрагмы фотоумножителя и еличины сопротивления *9*.

Диапазон взвешивания определяется высотой отверстия диафрагмы *5* и жестко-тью примененной пружины. Чувствительность весов представляет собой отношение иапазона взвешивания к длине шкалы регистрирующего прибора.

Разработанная регистрирующая система может быть применена к любым пружин-ым весам, пригодным для непрерывной регистрации веса образца, помещенного в гер-етическую печь. Эта система отличается компактностью и простотой изготовления.

Политехнический институт
им. М. И. Калинина
Ленинград

Поступила
25.III.1959

AUTOMATIC BALANCE FOR VAPOR PRESSURE DETERMINATION BY THE DYNAMIC METHOD

***M. M. Vetyukov*, *R. G. Chuvilyaev* and *S. N. Shkol'nikov* (*Moscow*)**

Summary

In the paper a description has been made of a self-recording spring balance in which e recording is based on the direct photometry principle. The intensity of the light beam recorded by a photoelectric multiplier and electronic potentiometer connected in the nodic circuit.

The balance is readily hermetized, enabling it to be used for any processes taking lace with change in weight of the specimen with time.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 1

МАЛОГАБАРИТНЫЙ АВТОКЛАВ С ТЕРМОСТАТОМ И ПЕРЕМЕШИВАЮЩИМ УСТРОЙСТВОМ

Е. М. Петров и В. Ф. Кохова

Изучение фазовых равновесий при температуре выше 100° С в системах, включаю-щих жидкие компоненты, невозможно проводить без применения специальных уст-ройств. Для этих целей разработана установка, состоящая из малогабаритного авто-клава, термостата с терморегулятором и устройства для перемешивания содержимог автоклава (рис. 1).

Конструкция малогабаритного автоклава (рис. 2) состоит из цилиндра *9* с наруж-ным диаметром 38 *мм*, толщиной стенки *2 мм* и высотой 102 *мм*. Цилиндр разделен пе-ремычкой на две полости, по концам на внутренней поверхности сделана метрическа резьба — вверху М43 × 1, внизу М36 × 1.

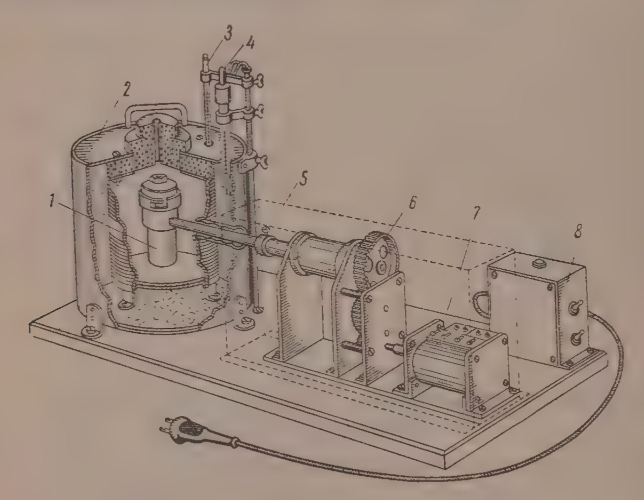


Рис. 1. Малогабаритный автоклав: *1* — трубка; *2* — прижимная гайка; *3* — вентиль; *4* — круглая гайка М40 × 1; *5*, *6*, *11*, *13*, *15* — кольцевые прокладки из фторпласта; *7* — крышка; *8* — реакционный сосуд; *9* — цилиндр с внутренней перемычкой; *10* — проволочный фильтр; *12* — запорная игла; *14* — гайка; *16* — сборник фильтрата; *17* — круглая гайка М36 × 1

Одну полость цилиндра занимает реакционный сосуд *8*, который на резьбе М40 × ввертывается внутрь этого цилиндра, своим дном сосуд уплотняется на прокладочн кольце *11* из фторпласта и прижимает фильтр *10*, заложенный в конусном углублен в центре перемычки стакана. Фильтр делается из платиновой или серебряной прово-локи диаметром 0,2 *мм* скатыванием ее в шарик.

Дно реакционного сосуда — конусное и имеет в центре пять отверстий диаметр 1,5 *мм* для прохода фильтрата при отделении твердой фазы от жидкой.

Реакционный сосуд закрывается крышкой *7*, которая уплотняется на прокладке из фторпласта круглой верхней гайкой М40 × 1 при помощи зубчатого ключ Центральное отверстие в крышке *7* для проведения испарения жидкой фазы закрыва-ся конусом на торцевой поверхности вентиля *3*. Внутренняя часть его имеет выточ с резьбой М12 × 1 и центральное отверстие, сообщающееся четырьмя боковыми отве-стиями с полостью над крышкой.

Прижимной гайкой *2* на конусной выточке, внутри вентиля, укрепляется развальованная с одного конца отводная трубка *1* из нержавеющей стали с внутренним диаетром *3 мм* и наружным *4 мм*.

При испарении жидкой фазы автоклав помещается в термостат в вертикальном оложении. По окончании испарения вентиль закрывается, прижимная гайка *2* с трубой *1* отвертывается торцевым ключом снаружи термостата. Ключ вводится в термостат ерез отверстие в пробке.

В нижнюю полость цилиндра вставляется сборник фильтрата *16*, имеющий в центре глу *12* с сальниковым уплотнением *14*, *15*. Игла закрывает центральное отверстие еремычки цилиндра *9*. Сборник фильтрата уплотняется на кольце *13* из фторпласта руглой гайкой *17* (М16 × 1). Игла *12* должа всегда закрывать донное отверстие стакана открывать только при фильтровании.

Фильтрование производится путем центифугирования. Автоклав помещают в центифугу, имеющую обогрев и усиленную контрукцию поддерживающих колец. При вращении он должен быть уравновешен грузом, авным весу автоклава. Все детали автолава изготовляются из коррозионно устойивой стали марки 1×189ТН или 1×18Н11Б

Т е р м о с т а т. Термостат выполнен в иде двух цилиндров из листовой, миллиетровой стали. Наружный цилиндр имеет ысоту 235 *мм*, диаметр 220 *мм*, высота нутреннего — 195 *мм* и диаметр 140 *мм*.

Оба цилиндра имеют боковые соосные тверстия для прохода внутрь термостата ала, при помощи которого производится ращение автоклава внутри термостата. В тверстие пропускается втулка диаметром 7 *мм*.

Образующие поверхности обоих цилиндов обклеиваются асбестовым картоном толщиной 1—1,5 *мм*, для этого металлические оверхности покрываются силикатным клеем, на них навертывается предварительно слегка смоченный картон. Толщина навернутого лоя 2,5—3 *мм*. После просушки поверхность артона протирают жидким раствором шамотой глины с добавкой в него силикатного лея (10—15%).

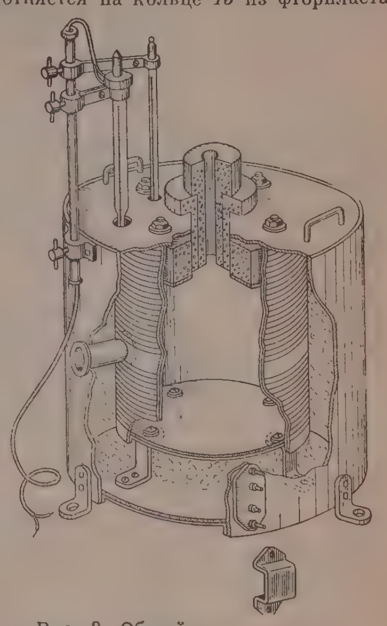


Рис. 2. Общий вид термостата

На хорошо высушенную поверхность меньшего цилиндра наматывают нагреваельную обмотку, рассчитанную на мощность 300—350 *вт*. Около отверстия в стенке илиндра обмотка раздвигается на ширину 25 *мм*. Концы обмотки крепятся на колодке из асбестоцементной массы, укрепленной на боковой поверхности малого цииндра. Внутренняя колодка соединяется с наружной клеммной колодкой, укрепленой на корпусе термостата. Наружная колодка клемм прикрывается щитком. Днища обоих цилиндров делаются с отбортовкой и крепятся к образующей поверхности точечой сваркой или заклепками. Для уменьшения теплопередачи лапы, поддерживающие рмостат и внутренний цилиндр, крепятся на подкладке из листового асбеста заклепками.

Крышка термостата составная — из двух пробок, входящих одна в другую, и кольца, прикрепленного к верхней металлической крышке четырьмя болтами. Кольцо пробки вытачиваются из пеношамота или асбестоцемента, они могут быть также изотовлены из шамотной глины с последующим обжигом. С целью уменьшения тепловых потерь пространство между цилиндрами заполняется стеклянной ватой. В крышке терюстата делаются два отверстия для установки контактного и контрольного термоетров.

У с т р о й с т в о д л я п е р е м е ш и в а н и я с о д е р ж и м о г о а в т о л а в а. Конструкция состоит из держателей автоклава и редуктора с электродвигаелем. Держатель в форме кольца имеет замок для захвата автоклава и укрепляется а одном конце консольной оси, пропущенной через боковое отверстие термостата. Второй конец оси вала укрепляется на оси редуктора.

Редуктор имеет общее понижающее передаточное число, равное 85,6, и состоит из трех пар шестерен с модулем 0,6:

Первая пара $z_1 = 17$, $z_2 = 58$.

Вторая пара $z_1 = 17$, $z_3 = 74$.

Третья пара $z_1 = 17$, $z_4 = 98$.

Шестерни напрессованы на стальные каленые валики диаметром 6 *мм*, которы размещены по вертикали между двумя платами. В нижней части платы имеют от бортовку с отверстиями для крепления редуктора на основании (плата из асбестоце мента).

При монтаже редуктора и термостата необходимо выдержать соосность центр выходной оси редуктора с центром бокового отверстия термостата. Редуктор приводит ся во вращение двухфазным асинхронным двигателем типа 2АСМ-50 при питании ег однофазным током со сдвигом фазы емкостью в 1 μF.

Электродвигатель через редуктор приводит во вращение держатель автоклава и автоклав, укрепленный в нем. Автоклав делает один оборот за четыре секунды, пр этом содержимое автоклава перемещается от дна реакционного сосуда к крышке и обратно. Для безопасности редуктор и электродвигатель закрываются защитным кожухом.

Терморегулятор. Температура в термостате поддерживается на задан ном режиме автоматически. Следящим устройством является контактный термометр исполнительным — электронное реле.

При разомкнутой цепи контактного термометра лампа 6П6 открыта, и анодный ток протекая через катушку электромагнитного реле, вызывает замыкание контактов и включение нагревательной обмотки термостата в сеть 220 V. Замыкание ртутного стол бика на иглу в контактном термометре создает дополнительное отрицательное смеще ние на сетке лампы, отчего лампа запирается, и анодный ток прекращается, нагрева тельная обмотка термостата при этом отключается (лампа работает в режиме электрон ного реле).

В терморегуляторе использовалось реле марки МКУ-48РУ 450 115 СД с разрывно мощностью на контактах 500 W при напряжении ∼220 V. Ток срабатывания 0,007 А Реле смонтировано на текстолитовой плите в отдельном корпусе; на ней же размеще ны предохранители на 2 А, сигнальная лампа 6,3 V и два малогабаритных выключате ля, размыкающих цепь электродвигателя и цепь нагревателя.

При настройке термостата на заданную температуру в пределах от 100 до 200° С контактный термометр надо располагать около нагревательной обмотки и регулироват иглу с небольшим понижением температуры против заданной (понижение около 10%) которая определяется контрольным термометром, пропущенным внутрь термостата.

Регулятор дает возможность поддерживать температурный режим внутри термо стата в пределах ±0,2° С.

Установка изготовлена, опробована в работе и позволила вести изучение фазовог равновесия в многокомпонентной системе при 150° С, для работы при более высоки температурах потребуется некоторое увеличение толщины стенок цилиндра автоклав и некоторого увеличения мощности электродвигателя.

Научно-исследовательский
институт теплоэнергетического приборостроения
Академия наук СССР
Институт органической и неорганической химии
Москва

Поступила
10.II.1959

SMALL SCALE AUTOCLAVE WITH THERMOSTAT AND STIRRING DEVICE

E. M. Petrov and *V. F. Kokhova (Moscow)*

Summary

A description is presented of a small scale apparatus comprising an autoclave, ther mostat and rotating device.

The autoclave has a removable reaction vessel and a receiver for filtrate. Housed in a single container, they may be easily removed and weighed.

The autoclave permits separation of liquid from solid phase by centrifugation.

The construction of the thermostat for automatic maintenance of constant tempera ture is described. It is actuated by a contact thermometer and electronic relay.

The device for rotating the autoclave within the thermostat consists of an electromo tor with reductor and console shaft, the autoclave support being passed into the thermostat

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 10

ПРИБОР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ

С. И. Скляренко, Ю. У. Самсон и В. Е. Бару

Для определения электропроводности неводных растворов предлагалось много способов. Большинство из них, обеспечивая весьма высокую точность измерений, обладает одним общим недостатком: приготовление исследуемых растворов и подготовка приборов к работе требует очень много времени, поскольку эти операции должны проводиться так, чтобы было совершенно исключено попадание в раствор даже следов

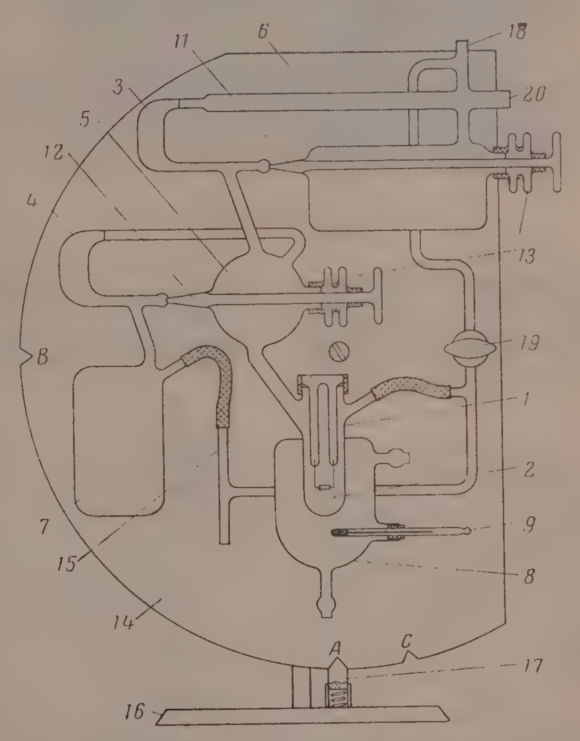


Рис. 1. Прибор для измерения электропроводности

влаги. Так как во многих случаях при исследовании электропроводности можно ограничиться точностью измерений порядка 1—2%, то представлялось целесообразным разработать быстрый метод снятия кривых электропроводности, который удовлетворял бы следующим условиям: 1) точность измерений должна быть не ниже 1%; 2) в растворы не должны попадать даже следы влаги; 3) приготовление растворов и подготовка прибора должны занимать возможно меньше времени.

Сконструированный прибор изображен на рис. 1. Он состоит из электролитической ячейки *1* с платиновыми электродами *2*, двух мерников *3* и *4*, промежуточного сосуда *5*, питателя *6* и сборника *7*. Электролитическая ячейка заключена в кожух *8*, через который пропускается жидкость из термостата ТС-15 м. Температура определяется термометром *9*. Мерники имеют одинаковую емкость по 10 *мл*. Питатель и промежуточный сосуд снабжены игольчатыми кранами *11* и *12*, присоединенными при помощи

весьма гибких полиэтиленовых сильфонов *13*. Прибор смонтирован на щитке *14*, укрепленном винтом *15* на штативе *16*. Щиток может вращаться вокруг винта и удерживается в определенных положениях фиксатором *17*.

Электрическая часть установки была собрана по обычной схеме моста Уитстона с устранением электростатических и электромагнитных связей [1]. В качестве источника переменного тока был использован звуковой генератор ЗГ-12, в качестве нуль-инструмента — ламповый вольтметр ЛВ9-2.

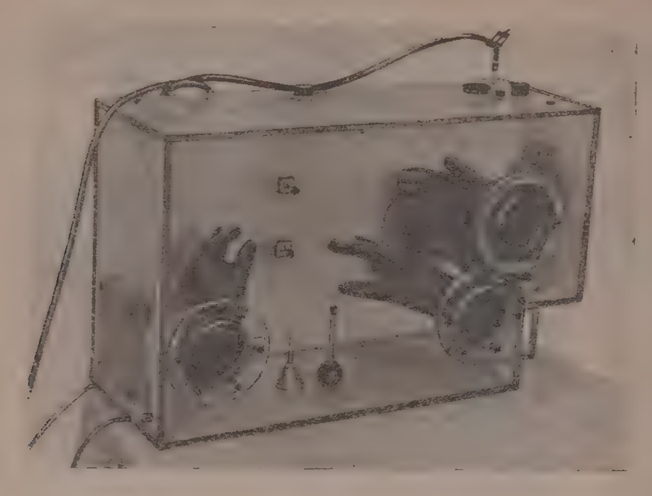


Рис. 2. Герметичная камера

Методика проведения опыта такова. Приготовление исходного раствора, вскрыти ампул с растворителем и тому подобные операции проводятся в герметичной камере изображенной на рис. 2. Для загрузки веществ в прибор последний соединяется с камерой гибким полиэтиленовым сильфоном. Перед загрузкой прибор продувается инертным газом, подавая последний через трубку *18* при открытом кране *19* (трубку *2*

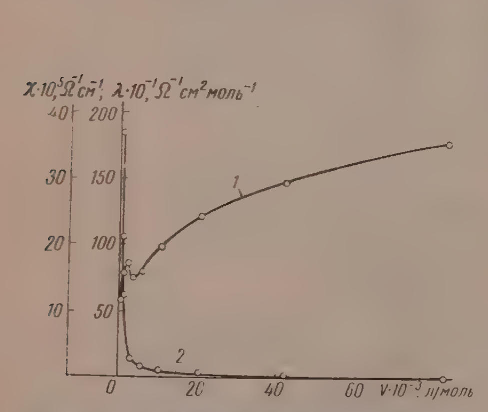


Рис. 3. Электропроводность системы тетраиодид кремния — пиридин при 25°

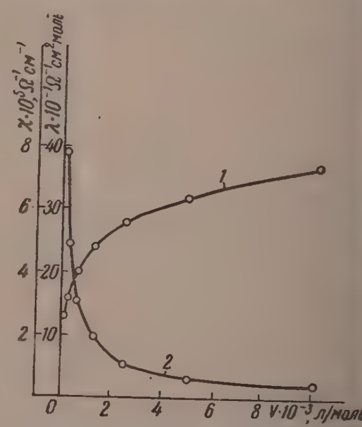


Рис. 4. Электропроводность системы тетраиодид кремния — анилин при 25°

при этом закрывают). Через 3—4 мин. кран *19* закрывают и продолжают продувк еще 10—12 мин., открыв игольчатые краны *11* и *12*. Скорость подачи инертного газ должна составлять примерно 100 *мл/мин*. После подувки прибор устанавливают так чтобы фиксатор был в точке *A*, закрывают краны *11* и *12*, соединяют трубку *18* с герметичной камерой, помещенной над прибором, и наполняют питатель растворителем Затем трубку *18* снова соединяют с линией инертного газа, поворачивают прибор на 90

фиксатор в точке B), соединяют трубку *20* с герметичной камерой и открывают кран *19*. При помощи длинной воронки наполняют мерник *3* до риски предварительно приготовленным исходным раствором или чистым компонентом (если он жидкий). Прибор отъединяют от камеры и, закрыв трубку *20*, поворачивают его так, чтобы фиксатор был в точке C. Раствор при этом стекает через промежуточный сосуд в электролитическую ячейку. После этого прибор поворачивают в прежнее положение (фиксатор в точке B; раствор из ячейки при этом стекает в промежуточный сосуд) и повторяют операцию заполнения мерника *3* исходным раствором (или чистым компонентом). Раствор из мерника поворачиванием прибора сливают в ячейку, куда при этом вновь попадает и предыдущая порция раствора. Таким образом объем электролита в ячейке становится равным двум объемам мерника.

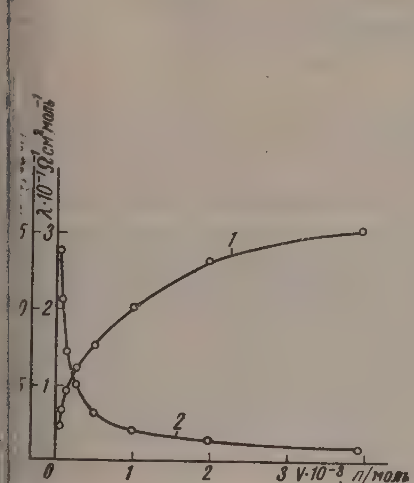


Рис. 5. Электропроводность системы тетрайодид кремния — нитробензол — при 25°

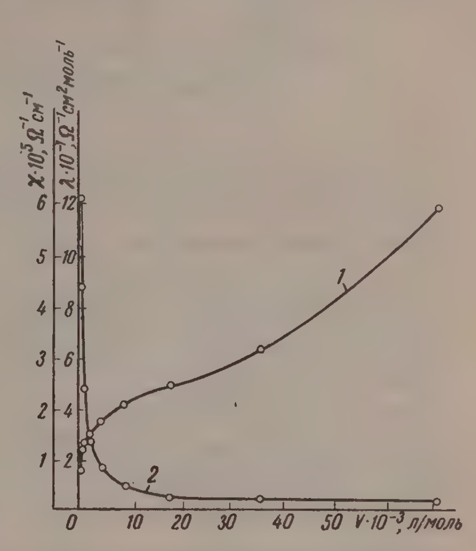


Рис. 6. Электропроводность системы тетрайодид кремния — дихлордиэтиловый эфир при 25°

Затем прибор устанавливают так, чтобы фиксатор был в точке A, и производят измерение электропроводности. После измерения прибор поворачивают (фиксатор в точке B) и через кран *12* наполняют до риски мерник *4*. Затем через кран *11* наполняют мерник *3*, прибор поворачивают так, чтобы фиксатор был в точке C и, после небольшой выдержки, устанавливают его в положение для измерения (фиксатор в точке A). В результате этой операции раствор в ячейке разбавляется вдвое, а раствор из мерника *4* сливается в сборник. Затем производится измерение электропроводности разбавленного раствора. Эта операция разбавления повторяется до тех пор, пока не опорожнится питатель. Объемы аппаратуры подобраны таким образом, чтобы обеспечить возможность последовательного проведения разбавления растворов вдвое 10—12 раз, что уменьшит начальную концентрацию не менее чем в 1000 раз.

Таким образом однократная загрузка прибора практически обеспечивает возможность снятия всей кривой электропроводности.

Электролитическая емкость ячейки была определена по раствору хлористого калия и оказалась равной 0,272 $см^{-1}$. Работа прибора была проверена путем измерения электропроводности растворов уксусной кислоты. Результаты проверки представлены в таблице, где в первом столбце указана концентрация раствора уксусной кислоты в *моль/л*; во втором — сопротивление ячейки в омах; в третьем — измеренная удельная электропроводность в $ом^{-1} \cdot см^{-1}$; в четвертом — значения удельной электропроводности, взятые по литературным данным [2]; в пятом — относительная ошибка в процентах.

Эти результаты позволяют считать, что разработанный метод дает достаточно надежные результаты. Максимальная относительная ошибка не превышает 1%.

Разработанная методика была использована для измерения электропроводности систем: тетрайодид кремния — пиридин, тетрайодид кремния — нитробензол, тетрайодид кремния — анилин и тетрайодид кремния — дихлордиэтиловый эфир.

Системы, содержащие тетрайодид кремния, были выбраны для того, чтобы провести опробование прибора в наиболее жестких условиях, поскольку, во-первых, тетрайодид кремния — одно из наиболее чувствительных к влаге соединений и, во-

Результаты проверки прибора по уксусной кислоте

C, моль/л	R, Ω	$\chi \cdot 10^5$, $\Omega^{-1} см^{-1}$	$\chi_{лит} \cdot 10^5$, $\Omega^{-1} см^{-1}$	$\Delta\chi$, %
$3,38 \cdot 10^{-2}$	898	30,3	30,3	0,00
$1,69 \cdot 10^{-2}$	1270	21,4	21,3	0,47
$8,45 \cdot 10^{-3}$	1820	14,8	14,9	0,68
$4,22 \cdot 10^{-3}$	2620	10,4	10,5	0,95
$2,11 \cdot 10^{-3}$	3790	7,18	7,25	0,97
$1,06 \cdot 10^{-3}$	5480	4,97	5,00	0,60
$5,27 \cdot 10^{-4}$	8050	3,38	3,35	0,89
$2,64 \cdot 10^{-4}$	12180	2,28	2,27	0,44
$1,32 \cdot 10^{-4}$	18300	1,49	1,50	0,67
$6,60 \cdot 10^{-5}$	28700	0,948	—	—
$3,30 \cdot 10^{-5}$	41300	0,658	—	—
$1,65 \cdot 10^{-5}$	46000	0,592	—	—
$8,25 \cdot 10^{-6}$	51000	0,533	—	—

вторых, предварительные опыты показали, что вышеупомянутые системы обладают весьма малой электропроводностью.

Эти измерения представляли интерес также и потому, что электропроводность систем, образованных тетрайодидом кремния и органическими растворителями, до сих пор не исследовалась. Тетрайодид кремния, применявшийся при проведении данной работы, получался йодированием элементарного кремния с последующей перекристаллизацией полученного продукта и сублимацией в вакууме. Органические растворители тщательно высушивались соответствующими осушителями и затем перегонялись в атмосфере аргона. Приготовленные таким образом исходные вещества хранились в запаянных стеклянных ампулах. Для того чтобы предотвратить попадание влаги воздуха в органические растворители и предохранить тетрайодид кремния от гидролиза, приготовление раствора производилось в упомянутой выше герметичной камере, продуваемой сухим аргоном.

Результаты измерений представлены на рис. 3—6, где кривая *1* относится к λ, а кривая *2* — к χ.

Малая величина удельной электропроводности (порядка $10^{-5} ом^{-1} \cdot см^{-1}$) и ход кривых показывают, что исследуемые системы относятся к разряду слабых электролитов.

Проведенные опыты показали, что разработанные конструкция и методика измерений обеспечивают возможность снятия кривой электропроводности за 3—4 часа (включая приготовление раствора и загрузку прибора), а также совершенно исключают возможность попадания в растворы даже следов влаги.

Поступила
27.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Поляков, А. В. Иванов, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1119, 1938.
2. D. A. McInnes, Th. Shedlovcky, J. Am. Ch., Soc., 54, 1429 (1932).
3. К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения, Госхимиздат, М., 1955.

APPARATUS FOR MEASURING THE ELECTROCONDUCTIVITY OF NON-AQUEOUS SOLUTIONS

S. I. Sklyarenko, Yu. V. Samson and *V. E. Baru* (*Moscow*)

Summary

An apparatus has been devised and a procedure developed for the rapid determination of the electroconductivity of non-aqueous solutions. The apparatus was calibrated with the aid of a KCl solution and checked by measuring the electroconductivity of solutions of acetic acid. The results obtained showed good agreement with published data. The procedure permits of an accuracy of the order of 1%. The electroconductivity has been determined at 25° of solutions of silicon tetraiodide in pyridine, aniline, nitrobenzene and dichloroethyl ether.

ДИСКУССИЯ

К ДИСКУССИИ ПО ВОПРОСУ О НЕСТАЦИОНАРНОЙ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

В течение длительного времени между С. В. Горбачевым, с одной стороны, Смуском, Н. Н. Туницким и В. Г. Левичем,— с другой, велась дискуссия по вопросу о нестационарной концентрационной поляризации. Дискуссия получила отражение в ряде статей, в докладах, выступлениях и письмах, которыми стороны обменивались через редакцию журнала физической химии. Основными участниками дискуссии были . В. Горбачев и В. Г. Левич.

Материал, посвященный этой дискуссии, по просьбе редакции журнала физической химии был рассмотрен на заседании кафедры электрохимии Ленинградского университета. В обсуждении приняли участие: проф. Я. В. Дурдин, проф. Р. Л. Мюллер, проф. Б. П. Никольский, проф. А. Л. Ротинян, проф. О. М. Тодес, доц. Красиков, доц. Л. С. Рейшахрит, доц. М. М. Шульц, доц. В. В. Скорчеллетти (ЛПИ), ст. научн. сотр. Д. П. Добычин, ст. научн. сотр. В. И. Кравцов (ГОИ), ст. научн. сотр. . В. Строкан (ЦНИИ), ст. научн. сотр. И. П. Твардовский (ГИПХ), ст. научн. сотр. Хейфец (Гипроникель), асс. Д. К. Авдеев (ЛГУ), асс. А. И. Парфенов (ЛГУ), асс. О. К. Стефанов, мл. научн. сотр. А. Б. Шейнин (Гипроникель), асп. Е. Г. Цветарный. Все они присоединились без каких-либо оговорок к мнению В. Г. Левича.

Редколлегия журнала считает целесообразным предоставить спорящим сторонам возможность еще раз кратко резюмировать свою точку зрения по основным вопросам дискуссии.

В этом номере Редколлегия публикует окончательную формулировку мнений диспутирующих сторон по вопросу «о нестационарной концентрационной поляризации».

Редакция журнала физической химии полагает, что в этом изложении достаточно ясна суть расхождней по тем пункам, по которым С. В. Горбачев и В. Г. Левич не могли найти общей точки зрения.

По мнению В. Г. Левича задача о переносе ионов в процессе электролиза представляет краевую задачу, поскольку уравнения переноса ионов представляют уравнения в частных производных.

Для нахождения распределения ионов в электролитической ячейке необходимо помимо уравнений переноса знание граничных условий. Последние определяются физическими условиями проведения электролиза.

С. В. Горбачев игнорирует эти общеизвестные положения математической физики. Незаконным образом, не учитывая миграционных членов в уравнении переноса ионов в бинарном электролите в электрическом поле, С. В. Горбачев описывает движение ионов простым уравнением диффузии. Выписанное им распределение концентрации:

$$c_0 - c = \frac{A}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left\{-\frac{x^2}{4Dt}\right\}, \tag{1}$$

является известным частным решением этого уравнения, отвечающим решению задачи: в момент времени $t = 0$ в плоскости $x = 0$ действует мгновенный источник мощности A.

Это частное решение уравнения диффузии не имеет ничего общего с решением задачи о прохождении постоянного тока через электролизер, которая поставлена в работе С. В. Горбачевым.

Для нахождения неизвестной постоянной А в (1) С. В. Горбачев использует условие:

$$\int\limits_0^\infty (c_0 - c)\, dx = \frac{I}{S} \frac{U_A t}{n_A n_K}, \tag{2}$$

где I/S — плотность тока, U_A — подвижность и n_A и n_K — зарядности ионов. Это условие выражает баланс количества электричества и должно удовлетворяться корректным решением. Оно удовлетворяется решением (3), приведенным в работе В. Г. Ле-

вича [13]. С. В. Горбачев, однако, подставляет в условие (2) не корректное решени краевой задачи, а частное решение уравнения диффузии. При этом он приходит к явн ошибочному результату $A = In_{\text{A}}t/U_{\text{A}}$, в котором постоянная A оказывается пропор циональной времени, а полученное С. В. Горбачевым решение:

$$c_0 - c = \frac{In_{\text{A}}t}{U_{\text{A}}\sqrt{4\pi Dt}}\exp\left\{-\frac{x^2}{4Dt}\right\}, \qquad (3$$

не удовлетворяет более исходному уравнению и дает ток на поверхность электрод равный нулю.

В работе С. В. Горбачева приводится формула, охватывающая концентрационну и химическую поляризацию, в которой диффузионный ток умножается на фактор

$$\exp\left\{-\frac{{}^3/_2A}{{}^3/_2RT + nF\Delta E + N\left(\frac{dE}{dx}\right)^2(\alpha_i\alpha_\mu) - N\mu_p\left(\frac{dE}{dx}\right)}\right\},$$

учитывающий конечную скорость электродной реакции.

Если в последнем выражении положить $T = 0$, то при этом получится, что ск рость электродной реакции остается конечной при абсолютном нуле. Это полность противоречит законам химической кинетики.

В дискуссионной статье С. В. Горбачевым допущены новые грубые ошибки.

Формулу закона Ома

$$I = \sigma(E + E_{\text{стор}}) = (U_{\text{K}}n_{\text{K}} + U_{\text{A}}n_{\text{A}})F^2n_{\text{K}}n_{\text{A}}cE - (D_{\text{A}} - D_{\text{K}})n_{\text{A}}n_{\text{K}}F\frac{dc}{dx}$$

С. В. Горбачев дважды записывает неверно. Он пишет формулу

$$I = -n_{\text{A}}n_{\text{K}}F(D_{\text{A}} + D_{\text{K}})\frac{dc}{dx} - n_{\text{K}}n_{\text{A}}F^2(U_{\text{A}}n_{\text{A}} - U_{\text{K}}n_{\text{K}})cE.$$

В последней формуле оба члена — второй, содержащий электропроводность, и пе вый, выражающий стороннюю э. д. с. (диффузионное поле) в ячейке, написаны н верно. Электропроводность, как известно, пропорциональна сумме подвижносте диффузионное поле — их разности, а не наоборот, как у С. В. Горбачева. Ниже той же статье С. В. Горбачев пишет закон Ома в форме

$$I = \mu\cdot 10^3cE,$$

в котором сторонняя э. д. с. в ячейке с переменной от точки к точке концентрац вовсе отсутствует.

В статье «Расчет концентрационной поляризации при нестационарном режи электролиза» С. В. Горбачев полностью изменяет свою позицию и пытается испол зовать граничные условия для решения задачи о концентрационной поляризации. Э было бы несомненным шагом вперед к признанию общеизвестного решения этой з дачи, данного в работах ряда авторов, если бы при формулировке граничных услов С. В. Горбачевым не были допущены две грубые ошибки:

а) С. В. Горбачев, повторяя наш вывод граничного условия, рассматривает б ланс вещества в как угодно тонком приэлектродном слое δ. При этом, однако, он пр ходит к формуле (24), имеющей вид:

$$\frac{IU_{\text{A}}}{Fn_{\text{A}}}D_{\text{A}}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x\to 0} - \int\limits_0 \frac{\partial c(x,\tau)}{\partial\tau}\partial x = D_{\text{A}}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x\to 0} - \delta\left(\frac{\partial c}{\partial\tau}\right), \qquad (1$$

положенной в основу всех дальнейших расчетов и которая находится в вопиющ противоречии с правилами дифференциального исчисления и физическим смысл рассматриваемой задачи.

Действительно, первый и второй члены этого соотношения представляют коне ное выражение, тогда как третий член, содержащий бесконечно малую величину С. В. Горбачев не замечает, что δ есть величина бесконечно малая и не опускает правилам дифференциального исчисления в соотношении [1] бесконечно малого член

б) С. В. Горбачев в этой своей работе, как и в предыдущих, повторяет утверж ние о том, что процесс электролиза представляет процесс диффузии с источник Он пишет: «убыль вещества при электролизе с постоянной плотностью тока для л бого момента времени t выразится как $\frac{IU_{\text{A}}}{nF}t$. Отсюда мощность источника $I_2 = IU_{\text{A}}/n$

Эта мощность источника представляется С. В. Горбачевым в известную формулу д распределения концентрации, дающую решения уравнения диффузии при налич объемных источников с мощностью и нулевых граничных условиях.

Все это плод сплошного недоразумения. Действительно, при постоянном токе быль вещества дается выражением $\frac{IU_A}{nF}t$. Это количество вещества уходит из раствора через плоскость $x = 0$ (поверхность электрода), которая и служит стоком вещества. Однако никаких объемных источников в электролизере не существует и мощность объемных источников равна нулю. В объеме раствора ионы не исчезают и вновь не образуются.

Подставлять в качестве объемного источника в решение уравнения диффузии при наличии источников выражение для числа частиц, уходящих из объема через плоскость $x = 0$, как это делает С. В. Горбачев, означает лишь неправильное использование этой общеизвестной математической формулы. Считать же, что в объеме раствора существуют источники, мощностью (IU_A/nF), означает непосредственное нарушение закона сохранения вещества.

Поскольку величина, которую С. В. Горбачев называет мощностью объемных источников IU_A/nF и которую он представляет в качестве таковой в решение диффузионного уравнения, не является мощностью объемных источников, она имеет другую размерность. Ясно, что подставляя в формулу для решения диффузионного уравнения вместо мощности объемных источников величину с неправильной размерностью, С. В. Горбачев не мог не получить результат с ошибочной размерностью (в чем можно убедиться непосредственной проверкой).

С. В. Горбачев высказал по поводу вышеизложенного следующие соображения:

Расчет нестационарной концентрационной поляризации, как он излагается в монографиях [11—13], был дан А. П. Соколовым [14], Сендом [15] и несколько подробнее Райдилом [16]. Данное ими решение находится в более или менее удовлетворительном согласии с опытными данными в области полярографии. Для полярографии характерно применение фона, когда подвергаемое электролизу вещество присутствует в среде с большим избытком постороннего электролита. В этих условиях задача расчета упрощается, так как миграция ионов основного вещества практически прекращается, и его подход к электроду получает чисто диффузионный характер.

Если же указанное решение применить к объектам, которые интересуют не аналитиков, а инженеров-электрохимиков, ведущих электролиз без применения фона, то указанное решение оказывается грубо неточным. Даваемые им величины плотности тока оказываются преуменьшенными в 2—5 раз, не говоря уже о принципиальной ошибочности многих вытекающих из него следствий.

В 1950 г. нами [7] сделана попытка уточнить подход к решению задачи расчета нестационарной концентрационной поляризации для условий, интересующих электрохимиков. В этой работе мы обратили внимание теоретиков на то, что запросы электрохимии требуют пересмотра постановки задачи. Нельзя игнорировать миграцию ионов при электролизе, нельзя игнорировать изменение концентрации приэлектродного раствора в ходе электролиза. Со своей стороны мы предложили несколько упрощенное решение задачи, полагая, что теоретики дадут более строгое решение, учитывающее указанные запросы современной электрохимии. Если бы теоретики дали более совершенное решение задачи, это было бы нормальным развитием теории концентрационной поляризации и не было бы, конечно, никакой дискуссии. Однако теоретики вступили на путь защиты устаревшего, не пригодного для современной электрохимии решения, данного А. П. Соколовым и Сендом.

Нам пришлось самим искать более точное решение. В статье 1956 г. [18] сделан существенный шаг вперед. Решение задачи исходит из уравнения для режима приэлектродного слоя

$$\frac{Iu_a}{nF} = D\frac{\partial c}{\partial x} - \delta\frac{\partial c}{\partial \tau}, \tag{11}$$

где I — плотность тока; $u_a = 1 - u_к$ — число переноса разряжающихся ионов, c — концентрация; x — расстояние; τ — время; D — коэффициент диффузии; δ — толщина обменного диффузионного слоя.

Полученное решение уже близко к опытным данным, но и оно имеет слабое звено, заключающееся в использовании приближенного уравнения Эйнштейна для перемещения фронта диффузии. В совместной работе с Л. П. Холпановым удалось это слабое звено устранить и получить решение с полной математической строгостью, а также разработать метод расчета. Эти результаты будут вскоре опубликованы. Десятки исследователей разными способами измеряли эту величину, подходили к количественной оценке ее значений. В. Г. Левич едва ли может этого не знать и в то же время считает возможным на этом основании пытаться критиковать мою работу. В. Г. Левича не смущает, что его действительно могут спросить о физическом смысле его утверждения, будто слагаемое $\delta\, \partial c/\partial\tau$ следует отбросить. Игнорировать, отбрасывать эту величину значит отрицать, что при включении тока концентрация у катода постепенно падает. Ни один электрохимик не сможет принять подобное заявление В. Г. Левича иначе, чем элементарную для электрохимика ошибку.

Большая работа, затянувшаяся на девять лет, нами успешно завершена, и значе ние полемики В. Г. Левича оказалось только в том, что о завершающих этапах это большой работы я ограничиваюсь кратким указанием в этой заметке.

К сожалению, в настоящей дискуссии нам пришлось познакомиться с больши количеством абсолютно необоснованных, не имеющих отношения к делу упреков, ни в одном звене развития теории мы не получили хотя бы небольшой помощи от на ших оппонентов. В дискуссии, к сожалению, не было столкновения мнений о решени задачи. В. Г. Левич просто отрицал саму задачу и отстаивал неприкосновенность ре шений, данных А. П. Соколовым и Сендом.

При решении задачи о концентрационной поляризации нельзя в основу решени класть краевые условия, которые мотивируются только их умозрительной правдо подобностью, а по существу оказываются чисто произвольными, как это делает В. Г. Ле вич. Задаваемые краевые условия предрешают ход процесса у поверхности электрода т. е. там, где концентрационная поляризация сильнее всего сказывается и где пра вильное количественное решение особенно важно. Нами показано [18], что обоснован ное выражение краевых условий требует решения дополнительной задачи о режим приэлектродного слоя. Дифференциальное уравнение приэлектродного слоя дает уравнением (1). В. Г. Левич считает, что он обнаружил у меня ошибку. Эту ошибк он увидел в том, что я «не заметил», что толщина обменного диффузионного слоя есть величина бесконечно малая. Общеизвестно, что величина δ не является бесконечн малой.

Публикацией вышеприведенных соображений тт. В. Г. Левича и С. В. Гор бачева редакция и заканчивает дискуссию между этими авторами.

Поступила
15.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Горбачев, Ж. физ. химии, 24, 888, 1517, 1950.
2. Н. Н. Туницкий, Ж. физ. химии, 24, 1515, 1950.
3. М. Смутек, Сб. хим. работ «Химия», 19, вып. 1, 24, 1924.
4. В. Г. Левич, Ж. физ. химии, 29, 734, 1955.
5. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, Б. Н. Кабанов, З. А. Иофа Кинетики электродных процессов, Изд-во, МГУ, 1952.
6. Cottrell, Z. phys. Chem., 42, 385, 1902.
7. И. Кольтгоф и Дж. Лингейн, Полярография, Госхимизд. М., 194
8. В. Н. Скобец и Н. С. Кавецкий, Ж. физ. химии, 24, 1486, 195
9. Stackelberg, Pilgram, Toome 57, 342, 1953.
10. С. В. Горбачев, Ж. физ. химии, 30, 1484, 1956.
11. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. И. Иофа, Б. Н. Ка банов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
12. И. М. Кольтгоф, Д. Д. Лингейн, Полярография, Госхимиздат, М 1948.
13. В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, 195
14. А. П. Соколов, Тр. О-ва любител. естествозн., 3, 22, 1890.
15. M. Sand, Philos. Mag., 1, 48, 1901.
16. D. McGillavry, E. K. Rideal, Recueil trav chim. 56, 1013, 1937; 5 33, 1938.
17. С. В. Горбачев, Ж. физ. химии, 24, 888, 1950.
18. С. В. Горбачев, Ж. физ. химии, 30, 1484, 1956.
19. С. В. Горбачев, Ж. физ. химии, 30, 1151, 1956 и др.
20. Л. П. Холпанов, в Сборнике «Исследования в области электрохимии Изд. МХТИ им. Менделеева, М., 1959.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 10

ИЗ ИСТОРИИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

О НЕКОТОРЫХ РАБОТАХ РУССКИХ УЧЕНЫХ В ОБЛАСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

А. Я. Кипнис

Настоящая статья имеет целью привлечь внимание современных исследователей, разрабатывающих теорию гетерогенных равновесий, к некоторым забытым, но важным работам отечественных ученых, посвященных этой области химической термодинамики *.

В России, как и во всем мире, теория фазовых равновесий проделала длительную эволюцию — начиная с установления эмпирических формул, переходя затем к изучению простейших гетерогенных равновесий методами догиббсковской термодинамики и кончая общими исследованиями, основанными на использовании наиболее действенных термодинамических методов Гиббса.

К раннему периоду развития термодинамики фазовых равновесий относится разработка Д. П. Коноваловым своеобразного термодинамического метода исследования, основанного на использовании давления (упругости пара) в качестве термодинамической функции, характеризующей равновесие. Так, при выводе законов равновесия жидкость — пар Д. П. Коновалов исходит из общего условия устойчивости равновесия между раствором и паром, которое состоит в том, что при изотермическом увеличении объема пара (т. е. при частичном испарении раствора) давление в системе не должно возрастать. Отсюда при помощи несложных выкладок и получаются законы Коновалова ([3] гл. IV). Условие устойчивости, сформулированное Д. П. Коноваловым, непосредственно вытекает из принципа равновесия Гиббса [4]. Поэтому метод Коновалова если не формально, то по существу является термодинамическим. Этим методом Коновалов получил также ряд других важных теоретических результатов.

Он доказал, что при неизменной температуре состав и упругость пара над расслаивающимся раствором постоянны во всей области неоднородности в случае бинарной системы и зависят от состава жидких фаз в тройной системе — положение, представляющее собой частный случай правила фаз ([3], гл. VI). Далее, рассматривая упругость пара в функции от определяющих ее условий, Коновалов указал на аналогию между равновесиями жидкость — пар и жидкость — жидкость, распространяющуюся и на критические явления; он отметил, что «температура полного смешения расслаивающихся жидкостей будет своего рода критической температурой» ([3], стр. 68) — обобщение, которым впервые в Европе были объединены критические явления в одно- и многокомпонентных системах (работа Гиббса в это время была еще мало известна). Позже, анализируя кривые упругости водорода над водородистым палладием, Д. П. Коновалов предсказал существование критических явлений при равновесии между твердыми фазами в этой системе [5].

При помощи этого же метода Д. П. Коновалов внес важные разъяснения в теорию осмотического равновесия, определив осмотическое давление как «давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы увеличить его упругость пара на величину, равную потере упругости пара при растворении взятого вещества» [6]. Эта формулировка отличается от современной лишь тем, что она выражена в терминах упругости пара, а не в терминах потенциалов или летучестей.

Таким образом тензиметрия в руках Д. П. Коновалова действительно являлась по существу термодинамическим методом исследования фазовых равновесий. Преимуществами этого метода являются его большая простота и наглядность, в связи с чем он и ныне нередко применяется в преподавании (см., например, [7]). Однако возможности его используются пока недостаточно.

---

* Многие из важнейших достижений отечественных ученых в области теории фазовых равновесий хорошо известны и не нуждаются в повторном рассмотрении. Таковы законы Д. П. Коновалова и М. С. Вревского, характеризующие равновесие в двойных газообразно-жидких системах (см. [1], и логарифмика Шредера, описывающая растворимость в идеальных растворах (см. [2]).

Период становления гиббсовского направления в термодинамике фазовых равновесий в России (90-е годы) ознаменовался появлением замечательной обзорной монографии П. Т. Пасальского [8]. В этой книге дано четкое и содержательное изложение термодинамической теории химических и фазовых равновесий на основе метода химических потенциалов. Рассмотрев наиболее общие основы теории — два начала термодинамики, принцип равновесия и фундаментальные уравнения Гиббса, П. Т. Пасальский последовательно излагает применение их к отдельным случаям равновесия. сначала простым, а затем все более сложным: смесям идеальных газов, равновесиям с фазами постоянного состава, растворами и, наконец, к многокомпонентным многофазным равновесиям. В этом последнем разделе излагаются общие условия фазового равновесия по Гиббсу, приводится вывод правила фаз и рассматривается геометрическая интерпретация фазовых равновесий. Отдельная глава книги посвящена термодинамической теории капиллярности. Хотя монография П. Т. Пасальского и не содержит новых результатов, она и в настоящее время может служить полноценным пособием при изучении химической термодинамики, в особенности — термодинамики фазовых равновесий.

Начиная с 900-х годов, теория гетерогенных равновесий разрабатывается методами Гиббса. В 1909 г. Н. М. Витторф [9] применил геометрический метод построения диаграмм состояния из кривых термодинамического потенциала и последовательно вывел около 100 типов диаграмм состояния двойных систем. До настоящего времени эта уникальная сводка остается единственным источником полных данных о диаграммах состояния двойных систем.

Особенно большой вклад в термодинамику фазовых равновесий был внесен Р. Ф. Холлманом. Пользуясь методом Ван-Рейн Ван-Алкемаде — Розебома, который он развил применительно к тройным системам, Холлман [10] обстоятельно проанализировал условия устойчивости различных гидратов смешанных кристаллов изоморфных веществ в зависимости от температуры и вывел 15 типов диаграмм состояния для таких систем. При этом он установил ряд закономерностей, в частности, следующие положения, являющиеся обобщением законов Коновалова применительно к рассматриваемому случаю:

1. При равновесии смешанного кристаллогидрата с продуктами его расщепления — жидким раствором и низшим кристаллогидратом — «смешанные кристаллы расщепляющегося гидрата в сравнении с продуктами расщепления всегда богаче той солью, от прибавления которой температура расщепления повышается» ([10], стр. 70).

2. «Если при известной температуре из одной или нескольких фаз уравновешенной системы без изменения их состава образуются все остальные фазы, то эта температура в общем будет максимальной или минимальной температурой относительно абсолютной устойчивости одной или нескольких присутствующих фаз. Если при этом система моновариантная, то данной температуре равновесия соответствует на диаграмме* $У, T$ геометрический максимум или минимум непрерывной кривой равновесия. Если же система нонвариантная, то данной температуре равновесия соответствует на диаграмме $У, T$ острый максимум или минимум области абсолютной устойчивости одной или нескольких фаз системы» ([10], стр. 83).

В этой работе были найдены также многие другие правила и соотношения.

В капитальной монографии «К термодинамике насыщенных растворов» Холлман [11] создал детальную картину фазовых соотношений в двойных системах и установил ряд закономерностей. Так, анализируя при помощи уравнения ван-дер-Ваальса** знаки вторых производных $(d^2p/dx^2)_T$ и $(d^2T/dx^2)_p$, Холлман пришел к уточнению закона Гиббса — Коновалова для сосуществующих фаз одинакового состава, которое может быть сформулировано следующим образом: если дифференциальные изменения объема и теплота перехода моля одной фазы в другую имеют один и тот же знак, то минимуму температуры сосуществования отвечает максимум давления сосуществования, и наоборот: если же указанные изменения объема и теплота перехода имеют разные знаки, то максимуму или минимуму температуры сосуществования отвечает такой же экстремум давления сосуществования ([11], стр. 101).

Другой важный результат работы Холлмана относится к вопросу о смещении экстремумов кривых состав — температура при изменении давления. Ответ на этот вопрос дается уравнением

$$\left(\frac{dx'}{dp}\right)_{x'=x''} = \frac{\left(\frac{d^2T}{dp^2}\right)_{x'=x''} - \left(\frac{d^2T}{\partial p^2}\right)_{x'}}{\left(\frac{\partial \theta'}{\partial x'}\right)_p},$$

---

* $У$ и $1 - У$ — молярные доли первой и второй солей в сухом остатке.

** Это уравнение может быть записано [для фазы(′)] в виде

$$\Delta' v \cdot dp = \Delta' S dT + (x'' - x')\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}\right)'_{pT} dx', \qquad (11)$$

де $\Delta' v$ и $\Delta' S$ — дифференциальные изменения объема и энтропии при образовании оля фазы (″) из фазы (′) x' и x'' — молярные доли независимого компонента в фазах ″), Φ — молярный термодинамический потенциал.

$\theta' = (\partial T / \partial p)_{x'}$. Анализ показывает, что для систем с минимумом температуры уществования числитель этого уравнения отрицателен, а для систем с максимуи температуры сосуществования — положителен. Поэтому направление смещения еделяется знаком производной $d\theta' / \partial x' = \partial^2 T / \partial p \partial x'$, что дает следующие правила:

«Концентрация минимума кривых x, T перемещается при повышении давления направлению к меньшим значениям производных $(\partial T / \partial p)_{x'}$ и $(\partial T / \partial p)_{x''}$».

«Концентрация максимума кривых x, T перемещается при повышении давления направлению к большим значениям производных $(\partial T / \partial p)_{x'}$ и $(\partial T / \partial p)_{x''}$» ([11], . 158).

Аналогичные правила могут быть получены для смещения экстремумов давлеи сосуществования с температурой *.

Большой интерес представляет проведенный Холлманом анализ величин Δv S, входящих в уравнение ван-дер-Ваальса. Характером зависимости этих величин состава, температуры и давления (Холлман связывает эту зависимость с зависимоми v и S от p, T и для каждой из фаз, т. е. с непосредственным экспериментальным ериалом теории растворов) определяются геометрические свойства диаграмм сояния, в частности условия появления на них экстремумов. В качестве одной из ановленных Холлманом закономерностей приведем следующее правило о виде вых плавкости и затвердевания изоморфных смесей:

«Разности $(x'' - x')_T$ и $(T'' - T')_x$ тем больше, чем больше разность точек плавле компонентов $T_1 - T_2$ или, другими словами, чем круче поднимается неоднородная оса между кривыми S и L **, тем она шире» ([11], стр. 143).

Переходя к исследованию трехфазных (моновариантных) систем, Холлман прибет к комбинированию дифференциальных уравнений ван-дер-Ваальса для каждой ы фаз рассматриваемой системы. Так он получает уравнения для зависимости сова каждой из сосуществующих фаз от температуры (или от давления), а также внения для зависимости давления сосуществования от температуры (последние яются обобщением уравнения Клапейрона — Клаузиуса). Исследование этих внений приводит к ряду правил о взаимном расположении поверхностей дивариантго равновесия, исходящих из линии моновариантного равновесия и о смещении сова фаз с температурой и давлением. Получено также правило, согласно которому ли две одноименных из шести кривых дивариантного равновесия, сходящихся поно на диаграмме $(x, T)_p$ [или на диаграмме $(x, p)_T$] при температуре (или при давле) моновариантного равновесия, взаимно касаются, то и остальные кривые попарно аются и p во всех функциях $p = f(T)$, $p = f_1(x')$, $p = f_2(x'')$, $p = f_3(x''')$ (или T всех функциях $T = \varphi(p)$, $T = \varphi_1(x')$, $T = \varphi_2(x'')$, $T = \varphi_3(x''')$ проходит через ксимум или минимум» ([11], стр. 177).

Подобным же образом для случая четырехфазной системы (нонвариантные равноия) установлены соотношения для определения относительного направления линий новариантного равновесия, исходящих из точки нонвариантного равновесия.

Таковы лишь некоторые из многочисленных результатов, содержащиеся в труде ллмана. Несправедливо забытые работы Р. Ф. Холлмана бесспорно и в наше время ностью сохранили свое значение и заслуживают специального изучения и продолия.

В России была начата и разработка термодинамики многокомпонентных систем. 913 г. Г. А. Мазинг [12], исходя из общего условия термодинамического равнове Гиббса, вывел систему дифференциальных уравнений, характеризующих равноие двухфазной n-компонентной системы. Используя эту развернутую форму уравий равновесия, он получил уравнение для теплоты испарения единицы массы кой n-компонентной фазы. Кроме того, он дал обобщение первого закона Вревского случай двойных систем любой природы и показал, как это общее выражение в слу газообразно-жидких систем, удаленных от критического состояния, упрощается формуле Вревского. Наконец, Г. А. Мазинг указал, как из найденной им системы внений выводится условие появления экстремумов температуры и давления сосутвования фаз. К сожалению, использование работы Г. А. Мазинга затрудняется моздкой математической формой, обусловленной тем, что вместо химических подиалов он ввел в свои вычисления величины $\varphi_{ik} = mi \dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial m_i \partial m_k}$ Планка. Одна несмотря на этот недостаток, работа Г. А. Мазинга и ныне представляет несомный и значительный интерес.

В заключение укажем на исследования П. Н. Павлова [13], относящиеся к термоамике поверхностных явлений,— область, которая смыкается с теорией фазовых новесий. П. Н. Павловым была сделана первая попытка термодинамического анаа влияния степени дисперсности на упругость пара и температуру плавления

* Эти правила близки по смыслу ко второму закону Вревского и могут быть ему приведены, если учесть, что согласно уравнению ван-дер-Ваальса $\theta = \partial T / \partial p)_{x'} = \Delta' v / \Delta' S$. Непосредственный вывод второго закона Вревского, обобщено на фазы любой природы, был дан А. В. Сторонкиным [1].

** Т. е. солидуса и ликвидуса.

твердого тела. Наиболее значительным из полученных им результатов является обо[б]щение правила фаз применительно к коллоидным системам: если в системе игра[ют] роль капиллярные силы, то число ее степеней свободы возрастает против обычно[го] на число удельных поверхностей раздела в системе. При помощи обобщенного пр[а]вила фаз П. Н. Павлов дал систематику различных коллоидных систем.

Таким образом в области термодинамики фазовых равновесий в России был в[ы]полнен ряд выдающихся теоретических исследований, сохранивших свое значени[е] до наших дней.

Поступила
7.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А.В. Сторонкин, Вестн. Ленингр. ун-та, № 8, 187, 1953.
2. М. И. Шахпаронов, Усп. химии, **21**, 1154, 1952.
3. Д. П. Коновалов, ЖРФХО, ч. хим., **16**, 11, 1884.
4. Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, М.— Л., стр. 148 и след. 195[0]
5. Д. П. Коновалов, ЖРФХО, ч. хим., **34**, 766, 1902.
6. Д. П. Коновалов, ЖРФХО, ч. хим., **22**, 71, 1890.
7. В. А. Киреев, Курс физической химии, М., стр. 353—356, 1955.
8. П. Т. Пасальский, Приложение термодинамики к изысканию равн[о]весия соприкасающихся масс, разнородных по своему составу или различн[ых] по своему физическому состоянию, Одесса, 1895.
9. Н. М. Витторф, Теория сплавов в применении к металлическим система[м], СПб, 1909.
10. Р. Ф. Холлман, Об образовании и расщеплении смешанных кристаллоги[д]ратов изоморфных веществ с точки зрения правила фаз Gibbs'a, Юрьев, 1907.
11. Р. Ф. Холлман, К термодинамике насыщенных растворов, Саратов, 191[…]
12. Г. А. Мазинг, ЖРФХО, ч. физ., **45**, 174, 1913.
13. П. Н. Павлов. Влияние поверхностной энергии на гилотропные превр[а]щения твердого кристаллического вещества. Одесса, 1912; см. также ЖРФХ[О], ч. хим., **42**, 1034, 1374, 1910.



ЕВГЕНИЙ НИКОЛАЕВИЧ ЕРЕМИН

(К 50-летию со дня рождения)

14 января 1959 г. исполнилось пятьдесят лет со дня рождения профессора Мо-ковского государственного университета, доктора химических наук Евгения Ни-олаевича Еремина, известного физико-химика, крупного исследователя в области азовой электрохимии — осуществления химических реакций в электрических раз-ядах.

Окончив в 1930 г. химический факультет Московского университета, Е. Н. Ере-ин работал в ряде производственных учреждений, институтов и учебных заведений.

Первые самостоятельные научные исследования Е. Н. Еремина, относящиеся 1931 г., когда он работал на Чернореченском химическом комбинате, были посвя-ены очистке сероводорода, получаемого железо-паровым способом. В это же время м проводились исследования в области термодинамики газовых высокотемпературных роцессов. Эти работы были посвящены вычислению по молекулярным константам вободной энергии диссоциации водорода и объяснению инверсии аммиачного равно-сия при высоких температурах. Полученные результаты позволили дать закончен-ое количественное объяснение температурному обращению диссоциации аммиака.

Дальнейшая научная деятельность Е. Н. Еремина сосредоточивается в основном а изучении двух важнейших с теоретической и прикладной стороны электрогазовых еакций — электроокислении азота и электрокрекинга метановых газов до ацетилена.

Эти исследования, начатые в 1932 г. в Институте азота и продолжающиеся в на-тоящее время на химическом факультете Московского университета, внесли фунда-ентальный вклад в развитие процессов электросинтеза окислов азота, озона, электро-рекинга метановых газов и газовой электрохимии вообще.

К периоду 1932—1937 гг. относятся работы Е. Н. Еремина (совместно с Н. И. Ко-озевым и С. С. Васильевым), в результате которых была разработана кинетика реак-ий в электрических разрядах, и даны рациональные схемы для расчета констант реак-ий в электрических разрядах, равновесных выходов продуктов и их предельных энер-тических выходов. Были разработаны кинетические схемы для реакций электро-кисления азота, электрокрекинга метана, электросинтеза озона и ряда других про-ессов.

Важным достижением явилось открытое Е. Н. Ереминым на примере электри-еского окисления азота специфическое действие высокочастотного разряда. Было бнаружено смещение электрического равновесия в высокочастотных разрядах, зменение кинетики окисления азота и видоизменение спектральной картины этого азряда. Результаты этих исследований легли в основу кандидатской диссертации . Н. Еремина, защищенной им в 1937 г.

В это же время Е. Н. Ереминым вместе с Н. И. Кобозевым и С. С. Васильевым ыла разработана теория энергетического катализа в разрядах, рассматривающая

специфическое химическое действие разряда как следствие его высокой электронно температуры, приводящей к интенсивному возбуждению колебательных уровне молекул через удары 2-го рода. Эта теория была распространена на важнейшие пр цессы и подтверждена спектральными исследованиями разряда и применением энер гетических катализаторов.

Развитие теоретических представлений и анализ полученного экспериментальног материала привело Е. Н. Еремина, Н. И. Кобозева и С. С. Васильева к введению в га зовую электрохимию нового параметра «удельной энергии» U/v, представляющег отношение мощности разряда к скорости потока газа. Этот параметр аналогиче времени реакции в обычной химической кинетике и на основании данных процесс при малых мощностях способен предсказывать его ход при больших мощностях. Это параметр может быть применим для любых газово-электрохимических реакций.

В военные годы под руководством Е. Н. Еремина на крупной модельной установк был осуществлен электрокрекинг естественного метана до ацетилена с хорошими вы ходами и энергетическими показателями.

В 1949 г. Е. Н. Еремин разрабатывает новую конструкцию реактора для электро крекинга метана до ацетилена, а в 1950 г. метод электросинтеза концентрированно азотной кислоты из воздуха и воды и улавливания разбавленных нитрозных газо (в соавторстве с Н. И. Кобозевым и др.).

В тех же годах Е. Н. Еремин экспериментально доказывает, что спектр посл разрядного свечения при окислении азота в разряде обязан реакции окиси азот с О-атомами, и, таким образом, обнаруживается образование значительных концентра ций атомарного кислорода в разряде.

Начиная с 1948—1949 гг. Е. Н. Еремин принимает участие в работах по электро синтезу перекиси водорода и озона, проводившихся в лаборатории катализа и газово электрохимии химического факультета. В результате этих исследований Е. Н. Ере мин является соавтором (совместно с Н. И. Кобозевым и Л. И. Некрасовым) открыти метода получения высшей перекиси водорода H_2O_4 путем бомбардировки жидкого озона атомарным водородом.

После окончания Московского университета основная научная деятельност Е. Н. Еремина связана с химическим факультетом МГУ. На химическом факультет в 1937 г. им была защищена кандидатская диссертация, в 1951 г.— докторская диссе тация. С 1952 г. Е. Н. Еремин — профессор кафедры физической химии, читающи общие и специальные курсы, руководящий дипломниками и аспирантскими работами.

Замечательная черта Е. Н. Еремина как ученого — не терять связи с практикой химического производства — и сейчас накладывает отпечаток на его научную деятел ность.

Совершенствуя в лабораторных условиях технологию электрокрекинга угл водородных газов, Е. Н. Еремин поддерживает самую тесную связь со строителям первого в СССР завода по электрокрекингу.

Пожелаем Е. Н. Еремину, находящемуся сейчас в расцвете своих творческих си здоровья и новых успехов в его научно-педагогической деятельности.

Н. И. Кобозев, Л. И. Некрас

СОДЕРЖАНИЕ

ирилл Попов. Реакция окисления смесей пропана с кислородом при постоянных температуре и давлении с термодинамической точки зрения . . 2121

. А. Сутягина и К. М. Горбунова. Электрокристаллизация никеля в условиях переменного тока. II 2128

. Е. Луцкий и Л. А. Кочергина. Внутримолекулярная водородная связь и дипольные моменты органических соединений. VI 2135

. М. Егоров, В. Ф. Киселев и К. Г. Красильников. К вопросу об адсорбционной способности единицы поверхности кварца 2141

. М. Сухотин и К. М. Карташова. Динамический метод измерения емкости электродов и его применение для определения потенциалов нулевого заряда 2145

. Я. Ефремов, М. Б. Нейман и В. Н. Панфилов. Кинетический метод применения меченых атомов для исследования сложных химических и биохимических процессов. VIII 2151

. И. Зыков. Восстановление аниона BrO_3^- на ртутном капельном электроде. III. 2156

. М. Глазов и В. Н. Вигдорович. К изучению кинетики реакций диссоциации и образования интерметаллических соединений в расплавах методом измерения вязкости. 2164

. А. Добреньков, Р. К. Банковский и Р. Ш. Нигматуллин. Об использовании емкостных явлений у ртутного капельного электрода для исследования химической кинетики 2169

. Е. Титова. О действии добавок 8-оксихинолина на скорость растворения железа и алюминия в соляной кислоте 2173

. С. Гурман и А. М. Чайкин. К вопросу о роли поверхности в термической реакции водорода с хлором 2178

. П. Моисеев и О. С. Попова. Рентгенографическое исследование электролитических осадков марганца 2183

. В. Мнюх. Рентгеноструктурное исследование полиэфира эйкозандиола и декаметилендикарбоновой кислоты. 2190

I. П. Пугачевич и О. А. Тимофеевичева. Экспериментальное изучение поверхностного натяжения металлических растворов. II. . . . 2196

М. Г. Каганер. Новый метод определения удельной поверхности адсорбентов и других мелкодисперсных веществ. 2202

. Н. Вольнов. Спектры поглощения растворов йодного олова . . . 2211

. М. Маркевич и Л. Ф. Филиппова. Роль гетерогенных факторов при окислении формальдегида. 2214

. П. Шишокин, В. А. Агеева и Н. А. Вихорева. Длительная твердость как метод физико-химического анализа 2222

В. А. Цхай. Теплота адсорбции водорода на некоторых типах ионных решеток. 2230

А. А. Аршинов и А. К. Мусин. Частицы как стабилизаторы концентрации электронов. 2241

. Ф. Воронин и А. М. Евсеев. Термодинамические свойства жидких сплавов свинца и олова. 2245

А. С. Фоменко, Т. М. Абрамова и И. Л. Ганкина. Изучение коррозии металлов при помощи тяжелого изотопа кислорода. II. . . . 2249

М. В. Пикунов. О кристаллизации твердого раствора 2253

В. А. Полторак, Л. Я. Лейтис и В. В. Воеводский. О роли поверхности в реакции термического разложения пропана. 2259

А. И. Левин и С. С. Савельев. О механизме образования полихроматных растворов при электролизе бихромата натрия в диафрагменной ванне. 2264

. А. Кузьмин. Построение диаграмм состав — свойство многокомпонентных равновесных систем. 2271

Б. В. Дерягин, С. С. Духин и В. А. Лисиченко. Кинетика прилипания минеральных частиц к пузырькам при флотации. I. 2280

В. В. Александров и Н. А. Измайлов. Термодинамические свойства электролитов в неводных растворах. VI. 2288

Ю. Н. Андреев. Исследование оптических, адгезионных и механических свойств тонких пленок двуокиси титана. 2295

В. Н. Толмачев и Г. Г. Ломакина. Спектрофотометрическое исследование реакции взаимодействия 1-8-диокси-2-(2′оксиазобензол)-3,6-нафталин дисульфоната натрия с ионами кальция, стронция и бария 2302

. Я. Пшежецкий, Н. М. Морозов, С. А. Каменецкая, В. Н. Сирятская и Е. И. Грибова. Кинетика термического разложения озона. 2306

. А. Аксельруд. Теория диффузионного извлечения веществ из пористых тел. I. 2316

Н. А. Славинская и С. А. Каменецкая. Влияние озона на критические условия воспламенения этилового спирта с кислородом . . 2325

И. Р. Кричевский и Ю. В. Цеханская. Растворение твердых кислот в двойных жидких растворах в критической области 2331

М. Ф. Лантратов и А. Г. Морачевский. О применении стекла в качестве электролита при исследовании термодинамических свойств сплавов натрия. 233
С. М. Когарко, М. И. Девишев и В. Я. Басевич. Исследование воспламенения газов в продуктах реакции пламени. 234
И. В. Березин и Б. И. Макалец. К вопросу о механизме разрыва С — С связи при жидкофазном окислении *н*-гептана молекулярным кислородом. 235
Ю. В. Филиппов и В. П. Вендилло. Электрическая теория озонаторов. VI. 235
Н. М. Селиванова, Г. А. Зубова и Е. И. Финкельштейн. Термодинамические свойства селената серебра. 236

Методы и техника физико-химического исследования

М. М. Ветюков, Р. Г. Чувиляев и С. Н. Школьников. Автоматические весы для определения упругости пара динамическим методом 237
Е. М. Петров и В. Ф. Кохова. Малогабаритный автоклав с термостатом и перемешивающим устройством 237
С. И. Скляренко, Ю. У. Самсон и В. Е. Бару. Прибор для измерения электропроводимости неводных растворов. 23

Дискуссия

К дискуссии по вопросу о нестационарной концентрационной поляризации 23

Из истории физической химии

А. Я. Киппис. О некоторых работах русских ученых в области термодинамики фазовых равновесий. 238

Хроника

Н. И. Кобозев и Л. И. Некрасов. Евгений Николаевич Еремин (К 50-летию со дня рождения). 23

CONTENTS

Kyrill Popov. Thermodynamical Approach to the Oxidation of Propane-Oxygen Mixtures at Constant Temperature and Pressure 21
A. A. Sutyagina and K. M. Gorbunova. Electrocrystallisation of Nickel under Alternating Current Conditions 21
A. E. Lutskiĭ and L. A. Kochergina. Intramolecular Hydrogen Bond and the Dipole Moments of Organic Compounds 21
M. M. Egorov, V. F. Kiselev and K. G. Krasilnikov. Adsorption Capacity of Unit Surface of Quartz 21
A. M. Sukhotin and K. M. Kartashova. Dynamic Method of Capacitance Measurement of Electrodes and Its Application in Determinations of the Zero Charge Potential. 21
V. Ya. Efremov, M. B. Neiman and V. N. Panfilov. Kinetic Method of Trancer Atom in Studies of Invelved Chemical and Biochemical Processes. VIII 21
V. I. Zykov. Reduction of the BrO^{-}_{3} Anion on the Dropping Mercury Electrode. III. 21
V. M. Glazov and V. N. Vigdorovich. Contribution to the Study of the Kinetics of Dissociation and Formation of Intermetallic Compounds in Melts by the Viscosity Method 21
G. A. Dobrenkov, R. K. Bankovskiĭ and R. Sh. Nigmatullin. On the Use of Capacitance Phenomena at the Dropping Mercury Electrode to Study Chemical Kinetics 21
I. E. Titova. Effect of 8-Oxyquinoline on the Rate of Solution of Iron and Aluminum in Hydrochloric Acid 21
V. S. Gurman and A. M. Chaikin. On the Role of the Surface in the Thermal Reaction between Hydrogen and Chlorine 21
V. P. Moiseev and O. S. Popova. X-Ray Study of Electrolytic Manganese Deposits 21
Yu. V. Mnyukh. X-Ray Analysis of the Polyester of Eicosandiol and Decamethylenedicarboxylic Acid. 21

P. Pugachevich and O. A. Timofeevicheva. Experimental Study of the Surface Tension of Metallic Solutions 2196
G. Kaganer. New Method for Determining the Specific Surface Area of Adsorbents and Other Finely Disperse Substances 2202
. N. Vol'nov. Absorption Spectra of Tin Iodide Solutions 2211
M. Markevich and L. F. Filippova. The Part Played by Heterogeneity Factors in the Oxidation of Formaldehyde 2214
P. Shishokin, V. A. Ageeva and N. A. Vikhoreva. Time Hardness as a Method of Physico-Chemical Analysis 2222
A. Tskhai. The Heat of Adsorption of Hydrogen on Some Types of Ionic Lattices. 2230
A. Arshinov and L. K. Musin. Particles as Stabilizers of Electron Concentration 2241
F. Voronin and A. M. Evseev. Thermodynamic Properties of Liquid Lead and Tin Alloys. 2245
S. Fomenko, T. M. Abramova and I. L. Gankina. Studies on Metallic Corrosion with the Aid of the Heavy Oxygen Isotope. II . . 2249
V. Pikunov. On Crystallization of a Solid Solution 2253
A. Poltorak, L. Ya. Leitis, V. V. Voevodskiĭ. On the Part Played by the Surface in the Thermal Decomposition of Propane . . 2259
I. Levin and S. S. Savel'ev. On the Mechanism of Formation of Polychromate Solutions during Electrolysis of Sodium Chromate in a Diaphragmed Bath 2264
A. Kuz'min. Plotting of Composition-Property Diagrams of Multicomponent Equilibrium Systems 2271
V. Deryaguin, S. S. Dukhin, V. A. Lisichenko. Kinetics of Attachment of Mineral Particles to Bubbles during Flotation 2280
V. Aleksandrov and N. A. Izmailov. Thermodynamic Properties of Electrolytes in Non-Aqueous Solutions. VI. 2288
. N. Andreev. Investigation into the Optical, Adhesive and Mechanical Properties of Thin Films of Titanium Dioxide 2295
N. Tolmachev and G. G. Lomakina. Spectrophotometric Investigation of the Interaction of Sodium 1.8-Dioxy-2-(2'-oxyazobenzene)-3.6-naphthalene Disulphonate and Calcium, Strontium and Barium Ions . . . 2302
Ya. Pshezhetskiĭ, N. M. Morozov, S. A. Kamenetskaya, V. N. Siryatskaya and E. I. Gribova. Kinetics of Thermal Decomposition of Ozone. 2306
A. Akselrod. Theory of the Diffusional Extraction of Substances from Porous Bodies. I. 2316
A. Slavinskaya and S. A. Kamenetskaya. The Effect of Ozone on the Critical Conditions of Combustion of Ethyl Alcohol and Oxygen . . 2325
R. Krichevskiĭ and Yu. V. Tsekhanskaya. Dissolution of Solid Acids in Binary Liquid Solutions in the Critical Region 2331
F. Lantratov and A. G. Morachevskiĭ. On the Use of Glass as Electrolyte in Studies of the Thermodynamic Properties of Sodium Alloys 2339
M. Kogarko, M. I. Devishev, V. Ya. Basevich. A Study of the Ignition of Gases in the Reaction Products of a Flame 2345
V. Berezin and B. I. Makalets. On the Mechanism of Rupture of the C — C Bond in the Liquid Phase Oxidation of n-Heptane by Molecular Oxygen. 2351
. V. Filippov and V. P. Vendillo. Electrical Theory of Ozonizers. VI. 2358
M. Selivanova, G. A. Zubova and E. I. Finkel'shtein. Thermodynamic Properties of Silver Selenate. 2365

Experimental Methods and Techniques

M. Votyukov, R. G. Chuvilaev and S. N. Shkol'nikov. Automatic Balance for Vapor Pressure Determination by the Dynamic Method 2370
M. Pertov and V. F. Kokhova. Miniature Autocalve for Investigation of Phase Equilibria at Temperatures above 100° 2372
I. Sklyarenko, Yu. U. Samson, V. S. Bary. Apparatus for Measuring the Electroconductivity of Non-Aqueous Solutions 2375

Discussion

ıcerning the Discussion of the Question of Non-Steady State Concentration Polarization 2379

From the History of Physical Chemistry

Ya. Kipnis. Some Works of Russian Scientists on the Thermodynamics of Phase Equilibria. 2383

Miscellany

I. Kobozev and L. I. Nekrasov. E. N. Eremin (On His Fiftieth Birthday Anniversary). 2387

*КО ВСЕМ НАУЧНЫМ РАБОТНИКАМ СССР, ПРОВОДЯЩИМ РАБОТЫ, СВЯЗАННЫЕ С ИЗМЕРЕНИЕМ ТЕПЛОВЫХ ВЕЛИЧИН**

Комиссия по химической термодинамике при Отделении химических наук АН СС[СР] отмечает, что в публикуемых различными авторами результатах измерения те[п]ловых величин (имеются в виду как оригинальные экспериментальные работы, та[к и] различного рода таблицы, эмпирические соотношения и другие материалы, испол[ь]зующие литературные данные) нет согласованности в отношении единиц измерен[ия].

В подавляющем большинстве случаев авторы выражают результаты своих ра[бот] в калориях, однако далеко не всегда указывают при этом, какая калория являе[тся] единицей измерения и каково ее соотношение с абсолютным джоулем.

Причиной такой несогласованности является, по-видимому, то, что параллел[ьно] с приказом № 56 Комитета по делам мер и измерительных приборов от 13.IV.1948 [г.], устанавливающим, что единицей измерения любого вида энергии должен являт[ься] абсолютный джоуль, продолжал еще свое действие ОСТ/ВКС 6259, стандартизиру[ю]щий двадцатиградусную калорию как единицу измерения тепловых величин в СС[СР].

Последний ОСТ был отменен только в 1957 г. в связи с введением ГОСТ 8550-[57].

ГОСТ 8550-57 устанавливает, что основной единицей измерения тепловых вели[чин] должен являться абсолютный джоуль и оставляет калорию лишь как внесистемн[ую] единицу. Определением калории является только ее соотношение с абсолютн[ым] джоулем.

Указанная выше несогласованность в единицах измерения вносит большие [не]удобства при сравнении данных различных авторов и является причиной многих [не]доразумений.

Для устранения этой несогласованности и унификации единиц Комиссия ре[ко]мендует всем авторам в публикациях руководствоваться следующими положения[ми]:

1. Единицей измерения во всех публикуемых результатах должен являться а[бсо]лютный джоуль. Допускается выражение результатов работ в калориях, но с [обя]зательным указанием в каждой публикации, какое соотношение калории и абс. дж[оу]ля принято в данной работе.

2. Что касается соотношения калории и абс. джоуля, Комиссия считает, что в [за]висимости от характера и цели измерений в качестве соотношения калории и [абс.] джоуля может быть использована одна из двух величин:

а) 1 *кал* = 4,1868 абс. дж, принятое ГОСТ 8550-57 и совпадающее с принятой [как] международная калория для таблиц свойств пара 5-й международной конферен[ции] по свойствам воды и пара, Лондон, 1956 г.;

б) 1 *кал* = 4,1840 абс. дж., являющееся пересчетом на абс. джоули приня[того] в 1934 г. Постоянной термохимической комиссией соотношения 1 *кал* = 4,1833 ин[т.] дж. Соотношение 1 *кал* = 4,1840 абс. дж. имеет в настоящее время очень широ[кое] распространение во многих странах мира для выражения результатов работ по те[рмо]химии и химической термодинамике.

Комиссия должна отметить, что поскольку основная единица измерения — а[бсо]лютный джоуль—точно установлена, выбор того или иного коэффициента для соо[тно]шения внесистемной единицы (калории) и основной единицы (абсолютного джо[уля]) уже не имеет принципиального значения и должен обосновываться лишь сообра[же]ниями практического удобства. С этой точки зрения, второе соотношение (1 *ка[л]* = 4,1840 абс. дж) предпочтительнее для выражения результатов работ по химиче[ской] термодинамике по следующим соображениям.

а) В очень большом числе опубликованных работ, монографий, справочни[ков] и других материалов это соотношение уже использовано, причем иногда без че[тких] указаний на это.

б) При использовании соотношения 4,1840 полученные данные сопоставимы с [дан]ными подавляющего большинства зарубежных работ без пересчета.

Председатель Комиссии, чл.-корр, АН СССР *Я. И. Герас[имов]*

---

* Принято на заседании Комиссии 20. IV.1959 г.

Технический редактор *Н. А. Колгурина*

Т-10046 Подписано к печати 20/X 1959 г. Печ. л. 23,29+3 вкл. Уч.-изд. л. 26,2
Формат бумаги 70×108 1/16 Бум. л. 8 1/2 Зак. 2191 Тираж 3569 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

22 руб. 50 коп.

ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА 1960 ГОД НА ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Названия журналов	Номеров в год	Подписная цена	
		годовая	полугодовая
ОБЩЕАКАДЕМИЧЕСКИЕ ЖУРНАЛЫ			
Вестник Академии наук СССР	12	96	48
Доклады Академии наук СССР (без папок)	36	518—40	259—20
Доклады Академии наук СССР (с 6-ю коленкоровыми папками с тиснением)	36	542—40	272—20
Известия Карельского и Кольского филиалов АН СССР	4	28	14
Известия Сибирского отделения АН СССР	12	84	42
Природа	12	84	42
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ			
Акустический журнал	4	48	24
Астрономический журнал	6	99	49—50
Журнал технической физики	12	126	63
Журнал экспериментальной и теоретической физики	12	288	144
Известия Академии наук СССР, серия геофизическая	12	180	90
Известия Академии наук СССР, серия математическая	6	90	45
Известия Академии наук СССР, серия физическая	12	144	72
Кристаллография	6	90	45
Математический сборник	12	144	72
Оптика и спектроскопия	12	162	81
Приборы и техника эксперимента	6	90	45
Теория вероятностей и ее применения	4	45	22—50
Физика твердого тела	12	150	75
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ			
Высокомолекулярные соединения	12	150	75
Геохимия	8	72	36
Журнал аналитической химии	6	72	36
Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии	6	45	22—50
Журнал неорганической химии	12	270	135
Журнал общей химии	12	330	165
Журнал прикладной химии	12	225	112—50
Журнал физической химии	12	270	135
Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук	12	180	90
Коллоидный журнал	6	72	36
Радиохимия	6	72	36
Успехи химии	12	96	48
ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ			
Автоматика и телемеханика	12	135	67—50
Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук. Металлургия и топливо	6	75	37—50
Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук. Механика и машиностроение	6	75	37—50
Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук. Энергетика и автоматика	6	75	37—50
Прикладная математика и механика	6	117	58—50
Радиотехника и электроника	12	165	82—50

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ в пунктах подписки Союзпечати, почтамтах, конторах и отделениях связи, общественными уполномоченными на предприятиях и в учреждениях, в научно-исследовательских институтах и учебных заведениях.

Подписка принимается также магазинами «Академкнига» и конторой «Академкнига» по адресу:

Москва, К-12, Б. Черкасский пер., 2/10.

«АКАДЕМКНИГА»